

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-221787

(43)Date of publication of application : 09.08.2002

(51)Int.Cl. G03F 7/004
C08K 5/00
C08L101/00
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-016984

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.2001

(72)Inventor : KANNA SHINICHI
KODAMA KUNIIHIKO

(54) POSITIVE TYPE RADIOSENSITIVE COMPOSITION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type radiosensitive composition with its resolution, defocus latitude (DOF) and line edge roughness(LER) improved on the basis of lithographic technology using a shortwave exposure illuminant enabling supermicro-fabrication, a lamination technique and a positive type chemically- amplified resist.

SOLUTION: The positive type radiosensitive composition is characterized by containing a resin dissolved by action of acid to increase its solubility in an alkali developer, a compound generating such an acid with 6-20 carbon numbers of its aliphatic group as an aliphatic sulfonic acid, an aliphatic carboxylic acid or an aliphatic alcohol by irradiation of an active light ray or a radial ray, and a solvent, to be used with a film thickness of 2000-4500 angstrom.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) By the exposure of resin in which it decomposes by operation of acid and solubility in inside of an alkali developing solution increases, (B) active light, or radiation. Aliphatic sulfonic acid whose carbon number of an aliphatic group is six or more pieces [20 or less], A positive type radiation-sensitive constituent containing a compound which generates aliphatic carboxylic acid or fatty alcohol, and the (C) solvent for using it by thickness (2000 Å – 4500 Å).

[Claim 2]The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 1 in which a carbon number of an aliphatic group generated in a compound of (B) is characterized by being a compound in which six or more piece aliphatic sulfonic acid and aliphatic carboxylic acid which are 20 or less pieces, or fatty alcohol is shown with a following general formula (a).

[Formula 1]



n expresses the integer of 5–19 among a general formula (a). X expresses $-\text{SO}_3-$, $-\text{COO}-$, or $-\text{O}-$.

[Claim 3]The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 1 or 2 in which an aliphatic group in a compound of (B) is characterized by carbon numbers being 20 or less ten or more piece straight chain aliphatic groups.

[Claim 4]The positive type radiation-sensitive constituent according to any one of claims 1 to 3 which is an object for an exposure by radiation with a wavelength of 1–250 nm.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the positive type radiation-sensitive constituent used for manufacture of the circuit boards, such as semiconductor manufacturing processes, such as a lithography board and IC, a liquid crystal, and a thermal head, and also other photofabrication processes.

[0002]

[Description of the Prior Art]As a photosensitive composition used for manufacture of the circuit boards, such as semiconductor manufacturing processes, such as a lithography board and IC, a liquid crystal, and a thermal head, and also other photofabrication processes, if there are various constituents, a photoresist photosensitive composition is generally used and it is roughly divided — two sorts, a positive type and a negative mold, — it is . There is a chemical amplification system resist composition as one of the positive-type-photoresist photosensitive compositions. A chemical amplification system positive resist composition is a pattern formation material which makes an exposure part generate acid by the exposure of radiation, such as far ultraviolet light, changes the solubility over the developing solution of the irradiation part of active radiation, and a non-irradiation part, and makes a pattern form on a substrate by the reaction which makes this acid a catalyst. Three component systems which the above-mentioned positive type chemical amplification resist has alkalis soluble resin, a compound (photo-oxide generating agent) which generates acid by radiation exposure, and an acidolysis nature group, and comprise the lysis inhibition compound to alkalis soluble resin, It can divide roughly into the two-component system which consists of resin which has a basis which decomposes by a reaction with acid and serves as alkali soluble, and a

photo-oxide generating agent. In the positive type chemical amplification resist of these two-component systems or three component systems, acid from a photo-oxide generating agent is made to intervene by exposure, negatives are developed after heat treatment, and a resist pattern is obtained.

[0003]Although these positive type chemical amplification resist can serve as a system effective in the short wavelength formation of the light source in which micro-machining is possible, the improvement of process admissibility, such as improvement in resolution, an exposure margin, and the depth of focus, is called for further. Using for JP,11-125907,A the compound which generates carboxylic acid, and the compound which generates acid other than carboxylic acid as a photo-oxide generating agent is indicated. JP,8-27094,A used the photo-oxide generating agent which generates with a carbon numbers of six or more perfluoro alkane sulfonic acid, and has tried improvement of solubility, spreading nature, and a profile. . JP,6-199770,A contains a with a carbon numbers of six or more straight chained alkyl group in a sulfonate anion or a sulfate anion. The radiation-sensitive resin composition containing specific sulfonium salt or iodonium salt was indicated, and it is indicated that it excels in spreading nature, the stability of the pattern shape over the conditions of after-exposure calcination, etc.

[0004]It is advantageous on performance to thin-film-ize resist thickness from the demand of an aspect ratio in connection with the minuteness making of the present pattern dimension, and in order to form especially a minute pattern of 0.15 micrometer or less with sufficient accuracy, it is especially important. In each of above-mentioned art, it did not correspond to such thin film-ization but there was room for an improvement of resolution, a defocus latitude (DOF), and line edge roughness (LER) especially in resist performance.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the purpose of this invention is in the exposure light source of the short wavelength in which micro-machining is possible, thin film-ized art, and the lithography technology using positive type chemical amplification resist, It is in providing the positive type radiation-sensitive constituent in which resolution, a defocus latitude (DOF), and line edge roughness (LER) have been improved.

[0006]

[Means for Solving the Problem]According to this invention, the purpose of describing this invention above is attained by the following composition.

(1) by the exposure of resin in which it decomposes by operation of (A) acid, and solubility in inside of an alkali developing solution increases, (B) active light, or radiation. Aliphatic sulfonic acid whose carbon number of an aliphatic group is six or more pieces [20 or less], A positive type radiation-sensitive constituent containing a compound which generates aliphatic carboxylic acid or fatty alcohol, and the (C) solvent for using it by thickness (2000 Å – 4500 Å).

A positive type radiation-sensitive constituent given in the above (1) in which a carbon number of an aliphatic group generated in a compound of (2) and (B) is characterized by being a compound in which six or more piece aliphatic sulfonic acid and aliphatic carboxylic acid which are 20 or less pieces, or fatty alcohol is shown with a following general formula (a).

[0007]

[Formula 2]



[0008] n expresses the integer of 5–19 among a general formula (a). X expresses $-\text{SO}_3-$, $-\text{COO}-$, or $-\text{O}-$.

The above (1) in which the aliphatic group in the compound of (3) and (B) is characterized by carbon numbers being 20 or less ten or more piece straight chain aliphatic groups, or a positive type radiation-sensitive constituent given in (2).

(4) A positive type radiation-sensitive constituent given in either of above-mentioned (1) – (3) which is an object for an exposure by radiation with a wavelength of 1–250 nm.

[0009] Hereafter, the desirable mode of this invention is indicated.

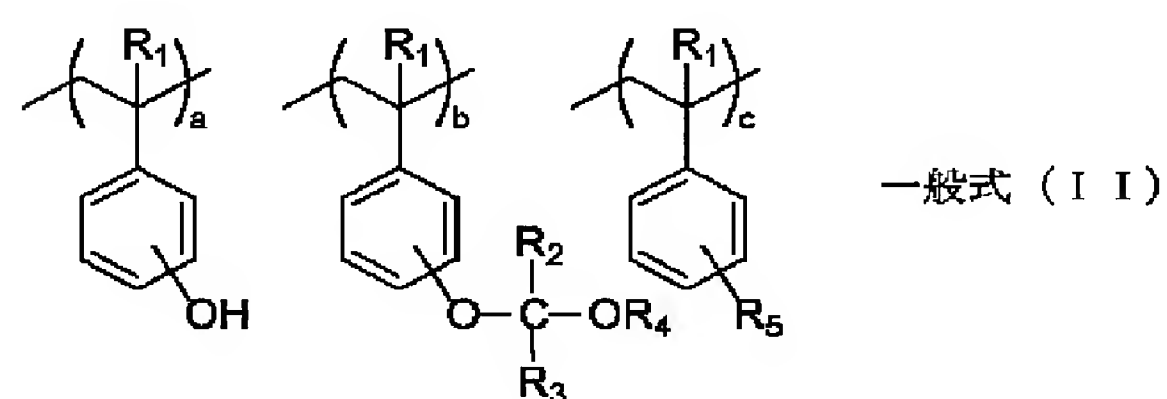
(5) (D) The above-mentioned positive type radiation-sensitive constituent which contains an organic base nature compound further.

(6) (E) The above-mentioned positive type radiation-sensitive constituent which contains further a fluorine system or a silicon system surface-active agent.

(7) The above-mentioned positive type radiation-sensitive constituent, wherein the above-mentioned (A) ingredient is expressed with following general formula (II).

[0010]

[Formula 3]

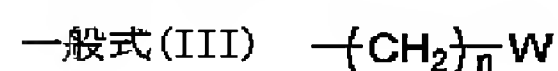


[0011] R_1 expresses hydrogen and an alkyl group of 1–4 carbon numbers among general formula (II). R_2 and R_3 express a hydrogen atom and an alkyl group of 1–4 carbon numbers independently respectively. R_4 expresses an alkyl group of a straight chain of 1–10 carbon numbers, annular, or branching. R_5 expresses straight chain shape of the carbon numbers 1–6, a branched state or annular alkyl group and straight chain shape of the carbon numbers 1–6, and a branched state or annular alkoxy group. R_3 and R_4 may join together and 5 or 6 membered-rings may be formed. $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 \leq c < 1$, and $a + b + c = 1$ are filled.

(8) The above-mentioned positive type radiation-sensitive constituent, wherein the above-mentioned (A) ingredient contains an acidolysis nature unit in the above-mentioned general formula (II) by which R_4 is expressed with following general formula (III).

[0012]

[Formula 4]



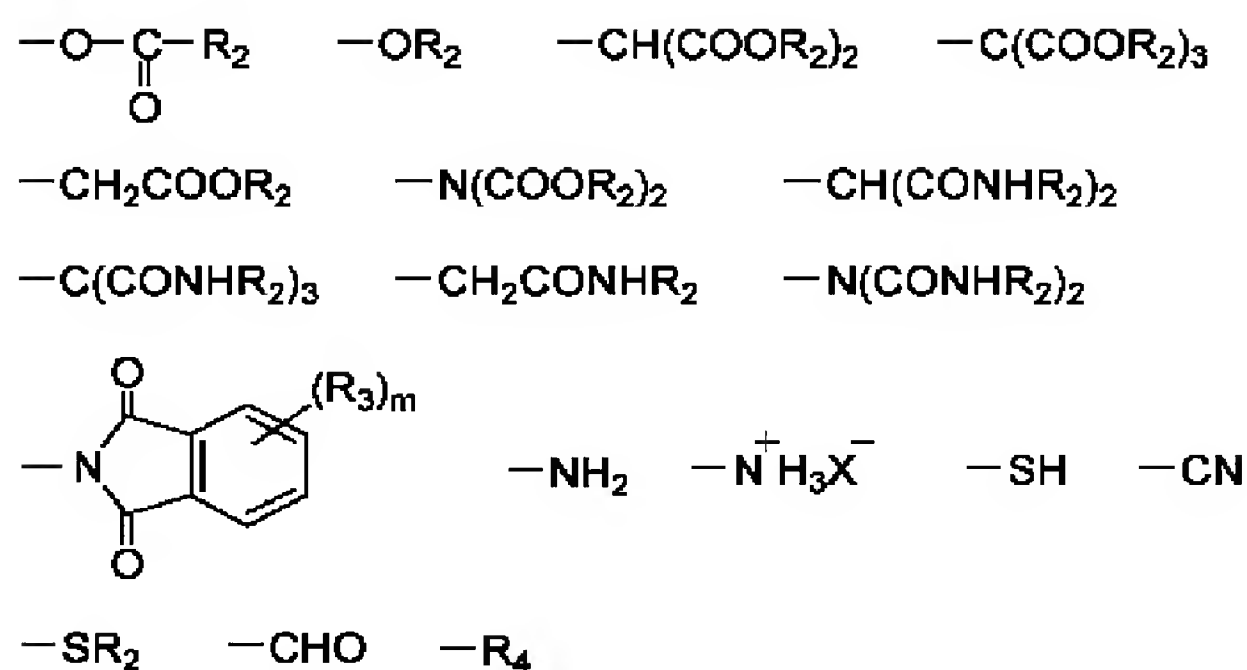
[0013] An organic group containing at least one sort of atoms and at least one carbon atom which are chosen from a group which W becomes from an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, a phosphorus atom, and a silicon atom, An annular alkyl group which is not replaced [an aryl group which is not replaced / an amino group, ammonium, a sulfhydryl group, substitution, or /, substitution, or] is expressed. n expresses an integer of 1–4.

(9) The aforementioned positive type photoresist composition, wherein said W is one chosen from following substituent group (IV).

[0014]

[Formula 5]

置換基群 (IV)

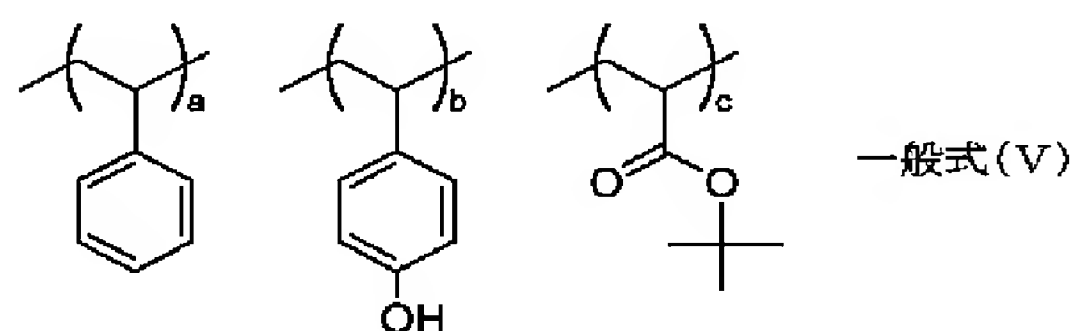


[0015] R_2 expresses the aralkyl group which is not replaced [the aryl group which is not replaced / a hydrogen atom, the straight chain shape of 1–6 carbon numbers, a branched state or annular alkyl group, the straight chain shape of 2–6 carbon numbers, a branched state or annular alkenyl group, substitution, or /, substitution, or] among substituent group (IV). R_3 expresses a hydrogen atom, the straight chain shape of 1–6 carbon numbers, a branched state or annular alkyl group, the straight chain shape of 1–6 carbon numbers, a branched state or annular alkoxy group, a halogen atom, a nitro group, an amino group, a hydroxyl group, or a cyano group. X expresses a halogen atom. R_4 expresses the annular alkyl group of 3–15 carbon numbers which are not replaced [the aryl group which is not replaced / substitution or /, substitution, or]. m is a natural number of 1–4.

(10) The aforementioned positive type radiation-sensitive constituent, wherein the aforementioned (A) ingredient is expressed with following general formula (V).

[0016]

[Formula 6]



[0017] $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 \leq c < 1$, and $a + b + c = 1$ are filled.

[0018] Like the above-mentioned, thin-film-izing resist thickness from the demand of an aspect ratio in connection with the minuteness making of the present pattern dimension, It is advantageous on performance, and in order to form especially a minute pattern of 0.15 micrometer or less with sufficient accuracy, it is common to produce uniformly the thin film of about 2000–4500 Å of thickness. In this invention, when thickness was used with a 2000–4500-Å thin film, the positive type radiation-sensitive constituent which resolution, a defocus latitude (DOF), and line edge roughness (LER) can improve was found out. When a carbon number uses the compound which generates the aliphatic sulfonic acid, carboxylic acid, or alcohol of six to 20 straight chains so that it may have a hydrophilic unit and a canal unit in the (B) ingredient in this invention, and the same molecule for example, this, As a result of fully controlling the dissolution rate of an unexposed part and promoting the dissolution rate of an exposure part, it is surmised that the above-mentioned purpose was attained.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, ingredients first contained in a these positive type radiation-sensitive constituent, such as a compound and resin, are explained in detail.

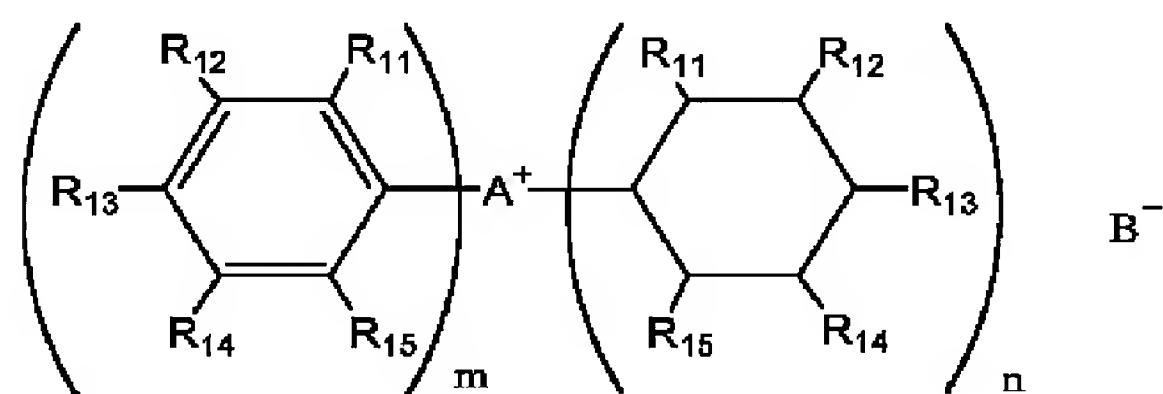
[0020][1] Compound which generates the aliphatic sulfonic acid, aliphatic carboxylic acid, or fatty alcohol whose carbon number of an aliphatic group is six or more pieces [20 or less] by the exposure of active light or radiation ((B) ingredient)

The carbon number of an aliphatic group to generate can express with $R-SO_3H$, $R-COOH$, and $R-OH$ (here, R expresses the aliphatic group whose carbon numbers are six pieces – 20 pieces.) respectively as six or more piece 20 or less aliphatic sulfonic acid, aliphatic carboxylic acid, or fatty alcohol. Here, it is 10–20 pieces preferably as a carbon number of the above-mentioned aliphatic group, and 10–18 pieces are 10–15 pieces especially preferably more preferably. It is preferred that it is the straight chain or branched alkyl group whose carbon numbers are six pieces – 20 pieces here as an aliphatic group whose carbon numbers are six pieces – 20 pieces, and it is a straight chained alkyl group whose carbon numbers are six pieces – 20 pieces preferably, namely, is a compound shown by the above-mentioned general formula (a). As a (B) ingredient, the compound which generates aliphatic sulfonic acid and aliphatic carboxylic acid is preferred. The onium salt which consists of an anion section originating in the above-mentioned sulfonic acid, carboxylic acid, or alcohol and a cation part as a compound of (B) on the other hand is preferred. As such onium salt, it is onium salt shown with a following general formula (aI).

[0021]

[Formula 7]

(aI)



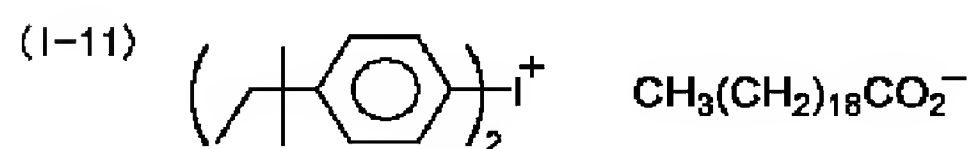
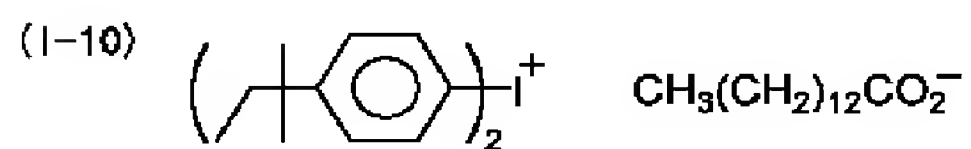
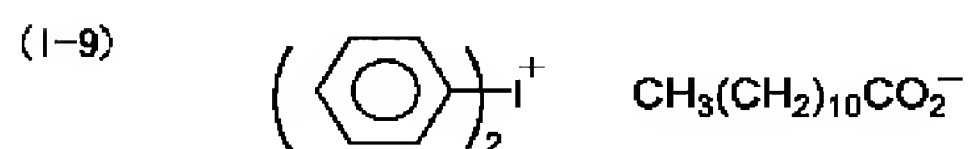
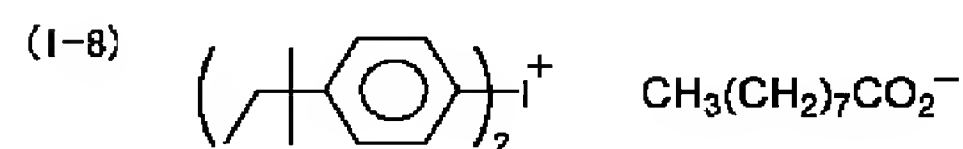
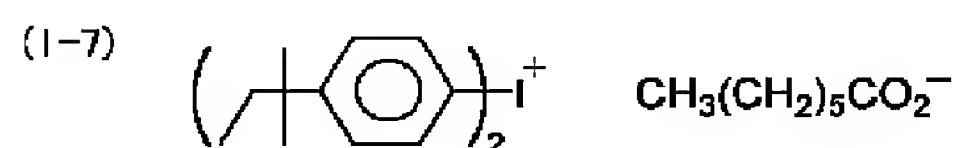
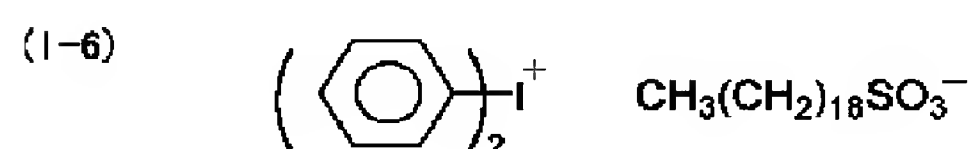
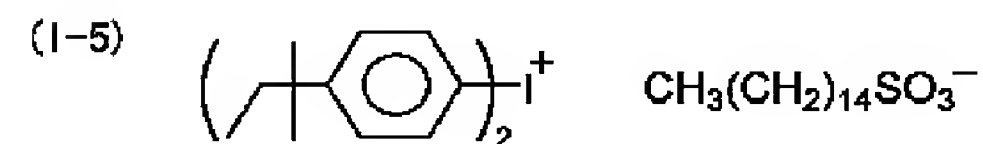
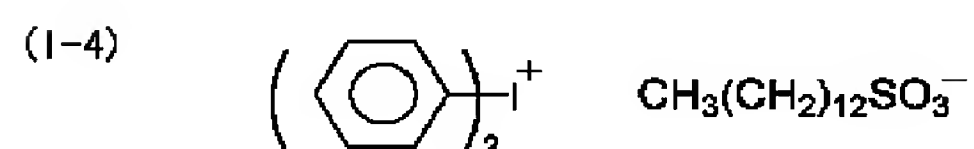
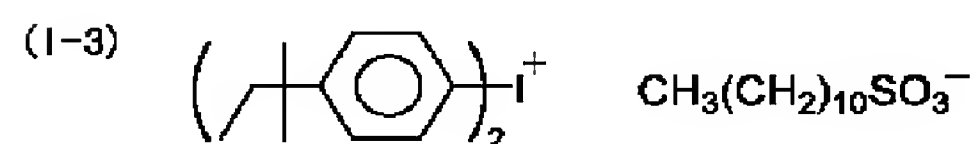
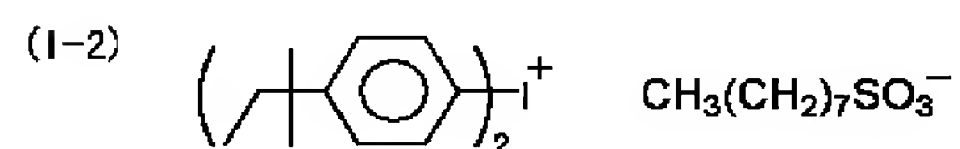
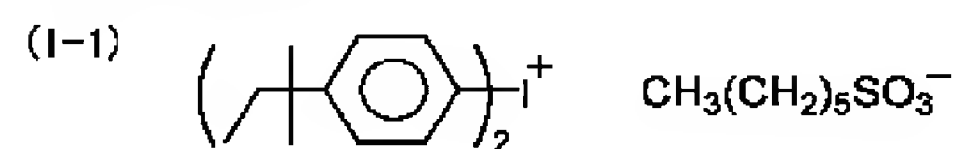
[0022] $R_{11} - R_{15}$ express a hydrogen atom, a straight chain, branching or an annular alkyl group, a straight chain, branching or an annular alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or $-S-R_0$ independently respectively among a general formula (aI). R_0 expresses a straight chain, branching, an annular alkyl group, or an aryl group. A^+ expresses S^+ or I^+ . m expresses 2 or 3. n expresses 0 or 1. B^- expresses $R-SO_3^-$, $R-COO^-$, or $R-O^-$. R is synonymous with the above.

[0023] the straight chain of the inside of a general formula (aI), $R_{11} - R_{15}$, and ***** -- as an annular alkyl group -- general -- the carbon numbers 1–10 -- desirable -- the carbon numbers 1–4 -- specifically, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, a cyclopropyl group, t-butyl group, etc. are mentioned. the straight chain of $R_{11} - R_{15}$, and ***** -- as an annular alkoxy group -- general -- the carbon numbers 1–10 -- desirable -- the carbon numbers 1–6 -- specifically, a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, a pentyloxy group, and a hexyloxy group are mentioned. the straight chain of R_0 , and ***** -- as an annular alkyl group -- general -- the carbon numbers 1–10 -- desirable -- the carbon numbers 1–4 -- specifically, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, a cyclopropyl group, t-butyl group, etc. are mentioned. as the aryl group of R_0 -- general -- the carbon numbers 6–15 -- desirable -- the

carbon numbers 6–10 — specifically, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a mesityl group, a KUMENIRU group, etc. are mentioned. As for B^- , it is preferred that it is $R-SO_3^-$. A^+ has preferred S^+ . As for m , three are preferred. Although the example as a (B) ingredient is shown below, this invention is not limited to these.

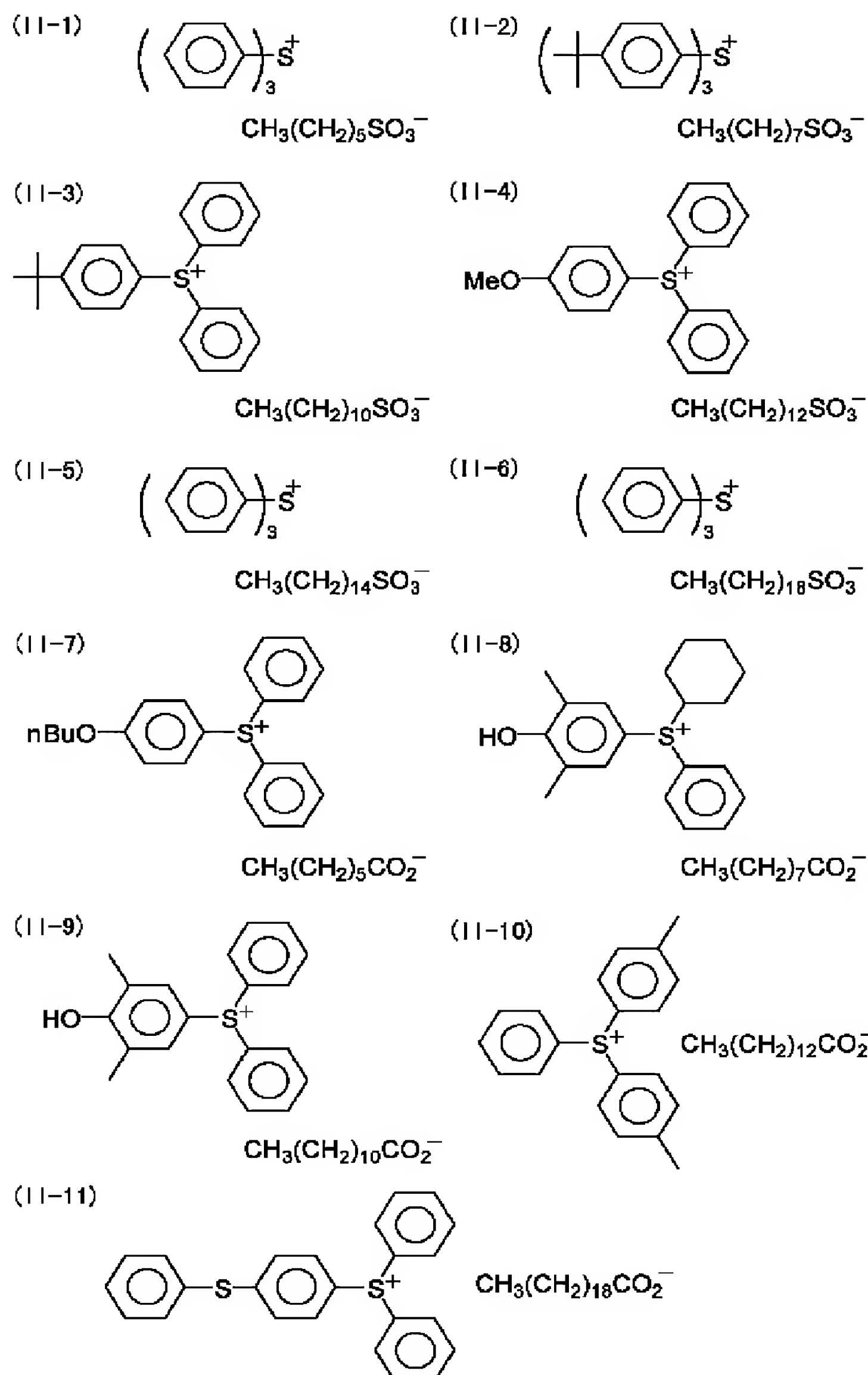
[0024]

[Formula 8]



[0025]

[Formula 9]



[0026]The compound of an ingredient (B) can be used combining an one-sort independent or two sorts or more.

[0027]The compound which is the above-mentioned (B) ingredient and which is expressed with a general formula (aI) can make aromatic compounds able to react using a periodate, and can compound the obtained iodonium salt by carrying out salt exchange to corresponding carboxylic acid or sulfonic acid. The phenylsulfoxide which is not replaced [aryl Grignard reagents, such as aryl magnesiumbromide, substitution, or] is made to react, and the obtained triarylsulfonium halide can be compounded by the method of carrying out salt exchange with corresponding carboxylic acid or sulfonic acid. The phenylsulfoxide which is not replaced [substitution or] and corresponding aromatic compounds using acid catalysts, such as methanesulfonic acid / diphosphorus pentaoxide, or an aluminium chloride, condensation, The method and diaryliodonium salt which carry out salt exchange, and a diaryl sulfide are compoundable by condensation, the method of carrying out salt exchange, etc. using the catalyst of copper acetate etc. Once leading salt exchange to a halide salt, it can carry out salt exchange also of also using the method of using silver reagents, such as silver oxide, and changing into carboxylate or a sulfonate, or ion-exchange resin. The

carboxylic acid used for salt exchange, carboxylate, sulfonic acid, or a sulfonate can be obtained by hydrolysis of commercial carboxylic acid or sulfonic acid halide, etc., using a commercial thing.

[0028][2]In photo-oxide generating agent this invention which may be used together, other photo-oxide generating agents other than the above-mentioned (B) ingredient may be used together. As a photo-oxide generating agent which may be used together, photoinitiators of optical cationic polymerization other than the above, a publicly known light (400–200–nm ultraviolet rays and a far ultraviolet ray — preferably especially) currently used for a photoinitiator of an optical radical polymerization, an optical decolorizing agent of coloring matter, optical alterant, or micro resist Compounds which generate acid by g line, h line, i line, KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, an electron beam, X-rays, a molecular beam, or an ion beam, and those mixtures can be used choosing them suitably.

[0029]As a photo-oxide generating agent which others can use together, For example, diazonium salt, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, Onium salt, such as sulfonium salt, a seleno NIUMU salt, and arsonium salt, An organic halogenated compound, an organic metal/organic halogenated compound, a photo-oxide generating agent that has o-nitrobenzyl type protective group, A compound which is represented by imino sulfonate etc. and which carries out a photolysis and generates sulfonic acid, a disulfon compound, an diazoketo sulfone, an diazodisulfon compound, etc. can be mentioned. A basis which generates acid by such lights, or a compound which introduced a compound into a main chain or a side chain of polymer can also be used together.

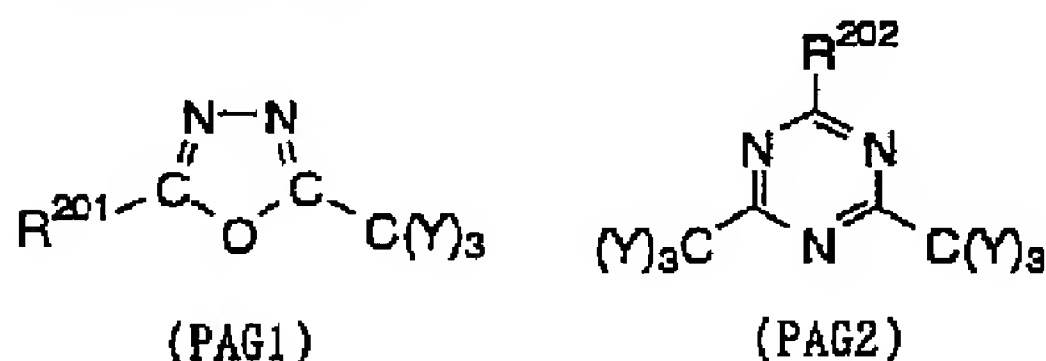
[0030]Furthermore, V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A. Abad etal, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R. A compound which generates acid by light of a statement in Barton etal, J.Chem.Soc., (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, European patent No. 126,712, etc. can also be used together.

[0031]In the above-mentioned photo-oxide generating agent, especially a thing used effectively is explained below.

(1) S-triazine derivative expressed with an oxazole derivative expressed with a following general formula (PAG1) which a trihalomethyl group replaced, or a following general formula (PAG2).

[0032]

[Formula 10]

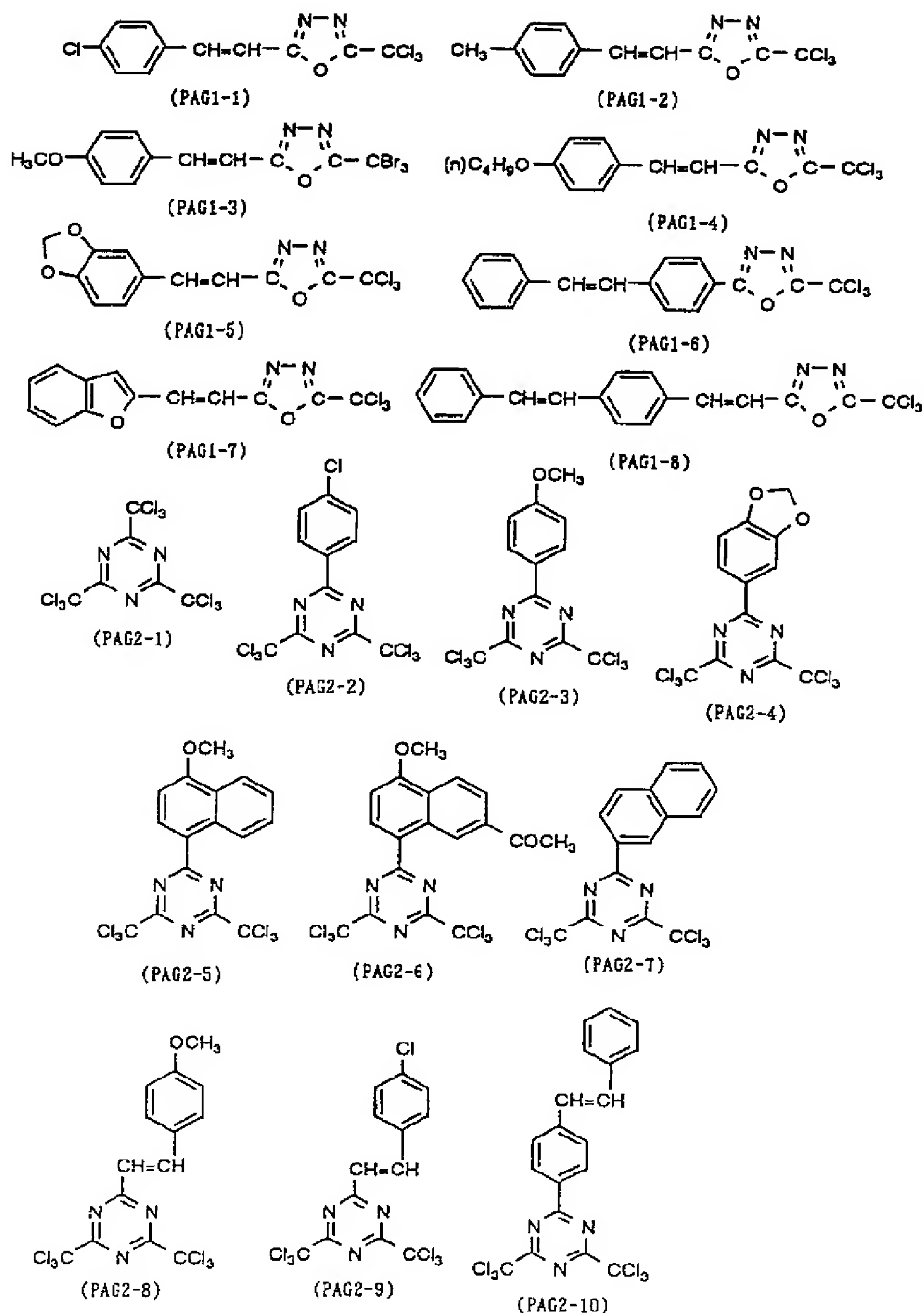


[0033] R^{201} shows among a formula the aryl group which is not replaced [substitution or] and an alkenyl group, and R^{202} shows the aryl group which is not replaced [substitution or], an alkenyl group, an alkyl group, and $-\text{C}(\text{Y})_3$. Y shows a chlorine atom or a bromine atom.

[0034]Although the following compounds can specifically be mentioned, it is not limited to these.

[0035]

[Formula 11]



[0036](2) Iodonium salt expressed with the following general formula (PAG3), or sulfonium salt expressed with a general formula (PAG4).

[0037]

[Formula 12]



[0038]Ar¹ and Ar² show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently

among a formula. R^{203} , R^{204} , and R^{205} show respectively the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group independently.

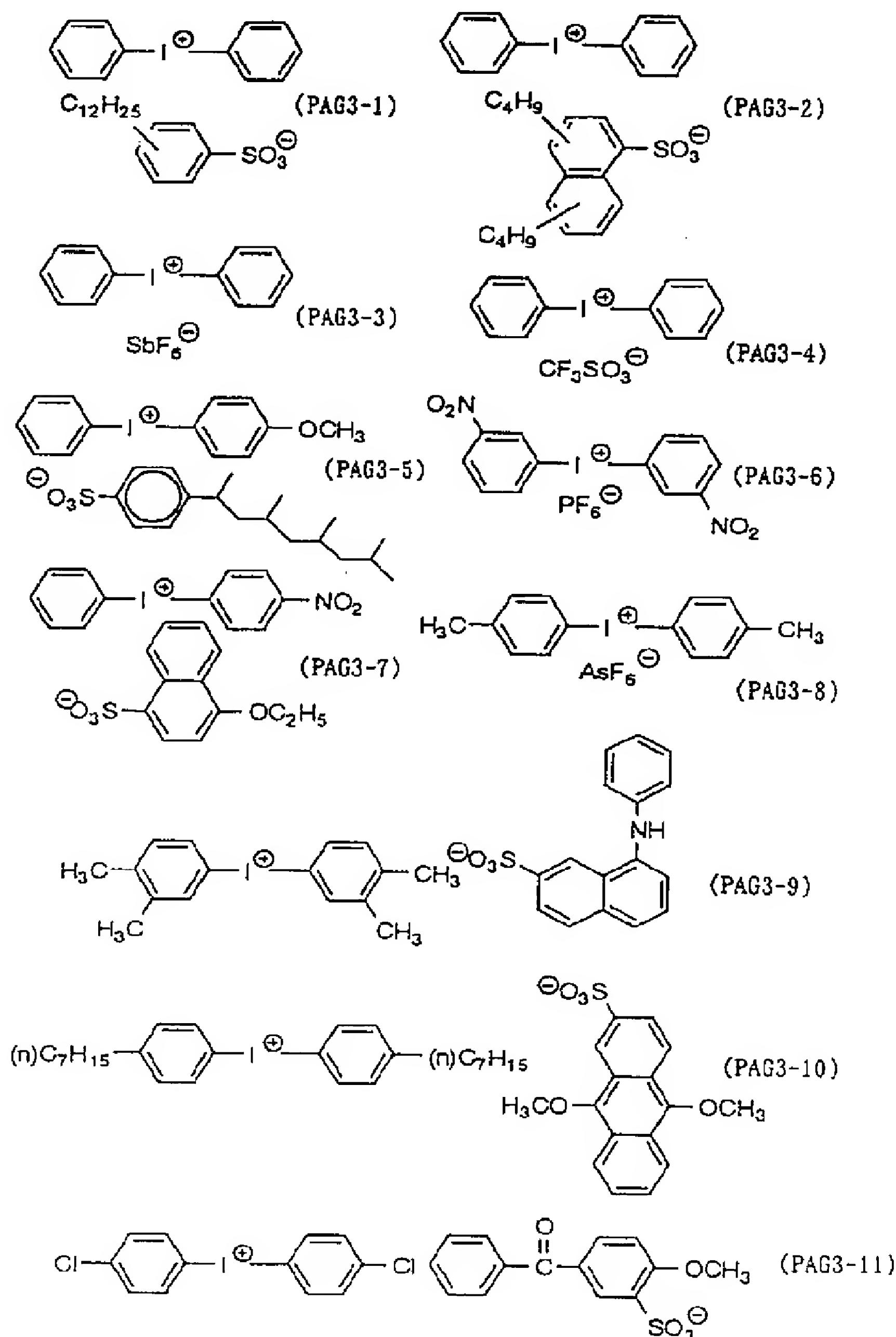
[0039] Z^- is shown and an opposite anion For example, BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , Perfluoro alkane-sulfonic-acid anions, such as SiF_6^{2-} , ClO_4^- , and $CF_3SO_3^-$, Although condensation polynuclear aromatic-sulfonic-acid anions, such as a pentafluoro benzenesulfonic acid anion and a naphthalene-1-sulfonate anion, an anthraquinone sulfonate anion, a sulfonic group content color, etc. can be mentioned, it is not limited to these. These anion kinds may have a substituent further.

[0040] Two and Ar^1 of R^{203} , R^{204} , and the R^{205} , and Ar^2 may be combined via each single bond or substituent.

[0041] Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

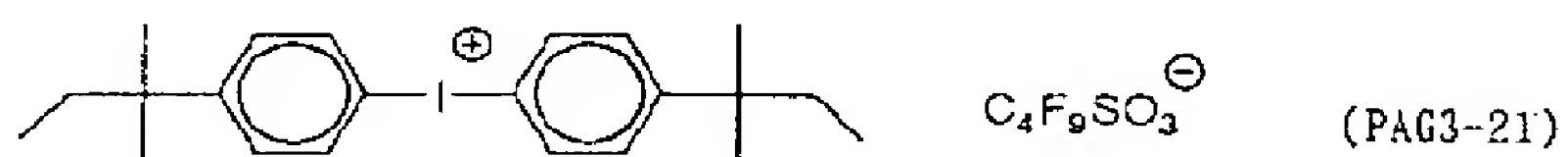
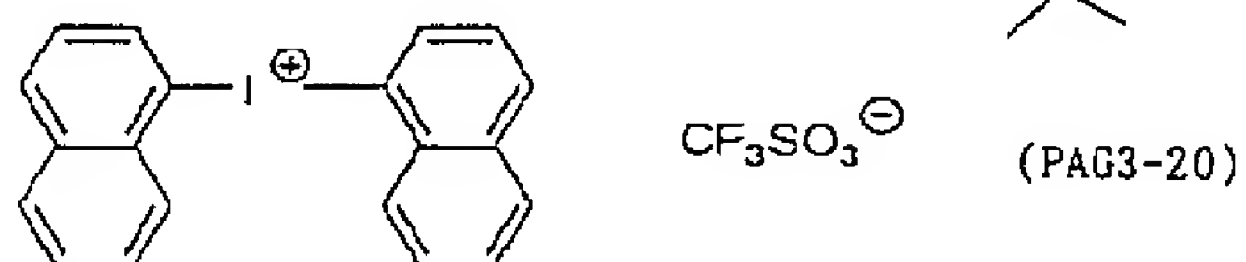
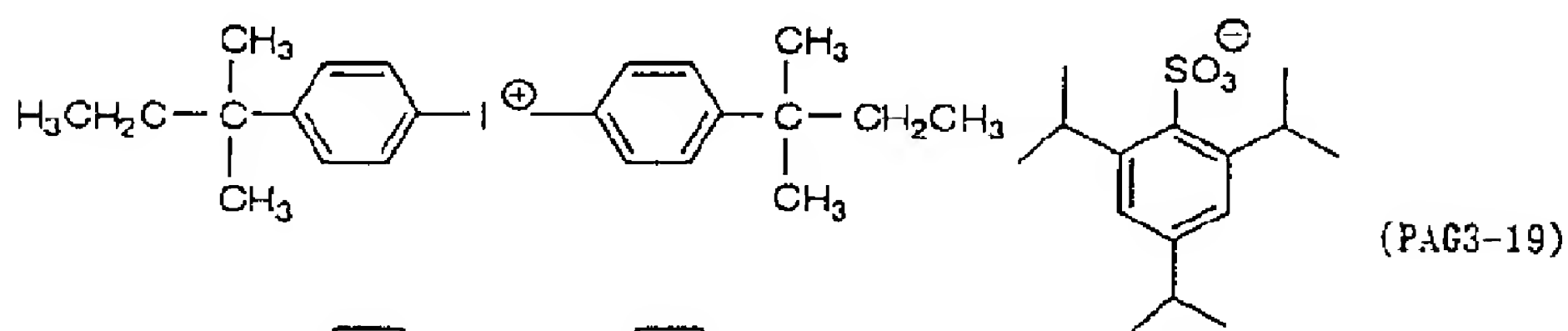
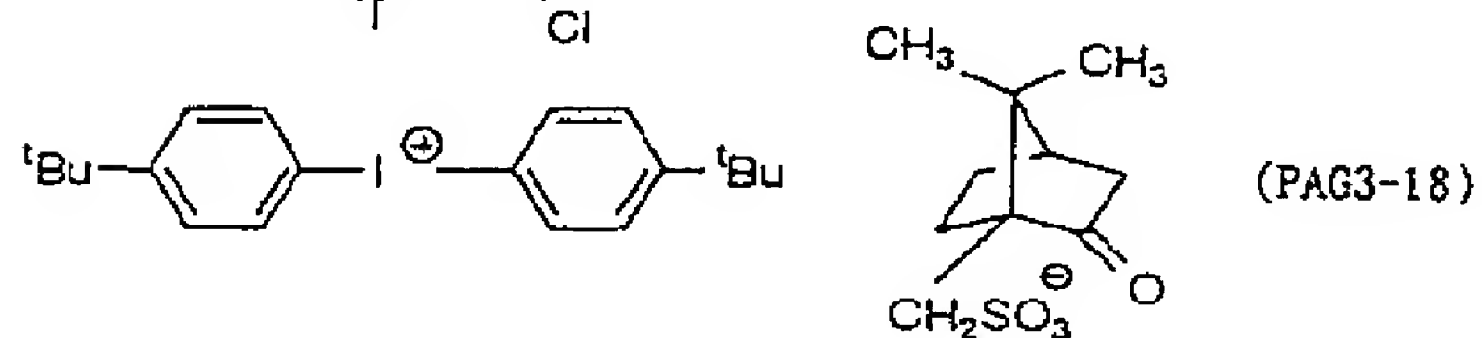
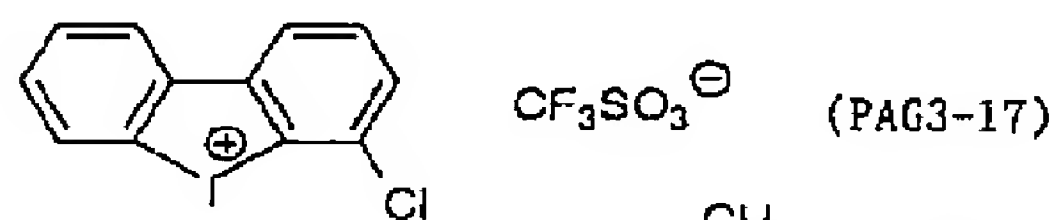
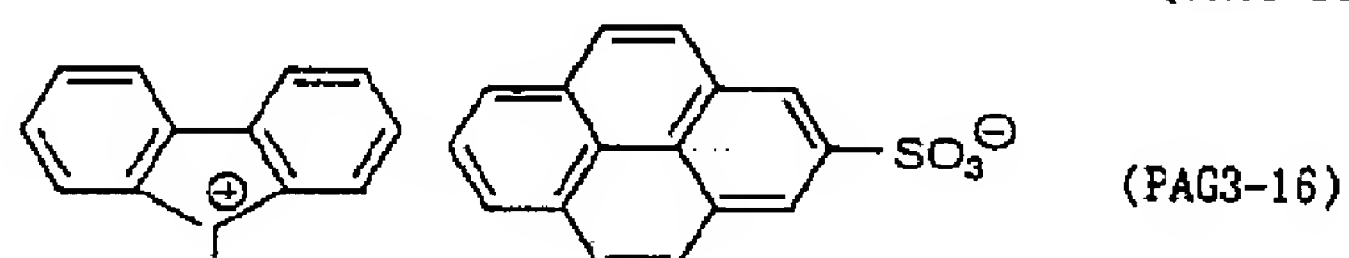
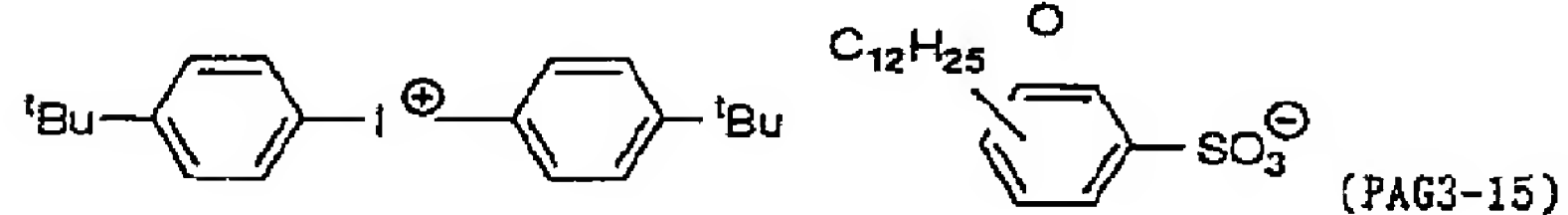
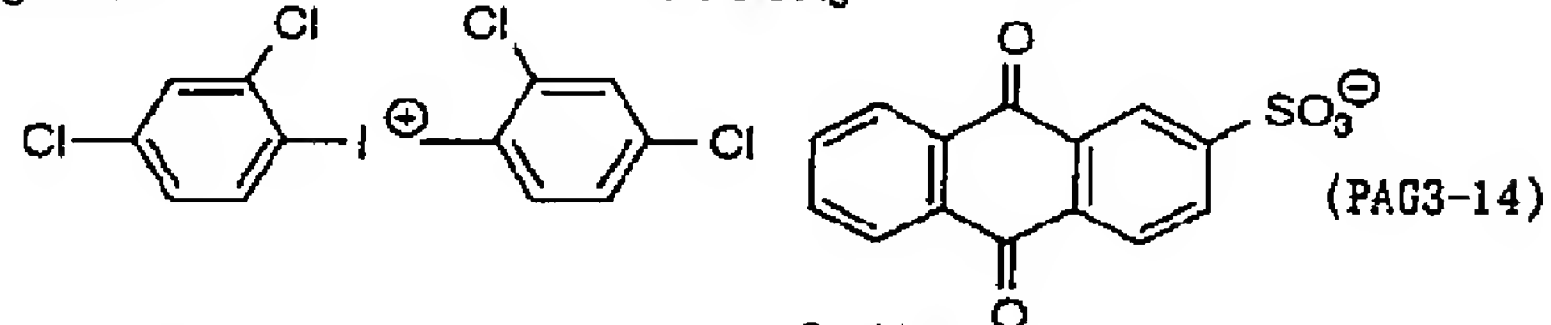
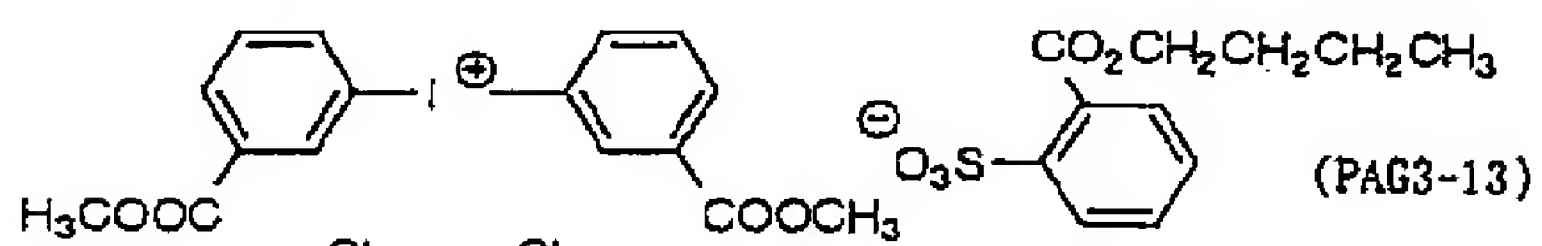
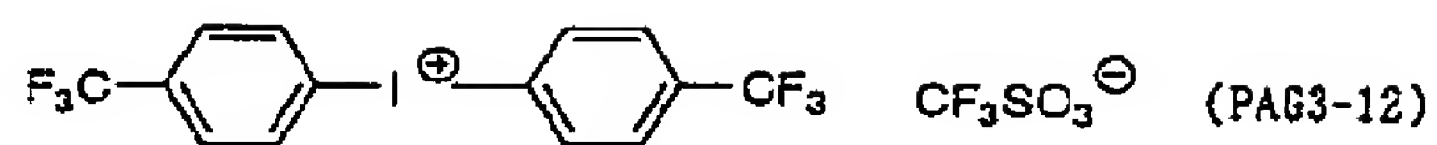
[0042]

[Formula 13]



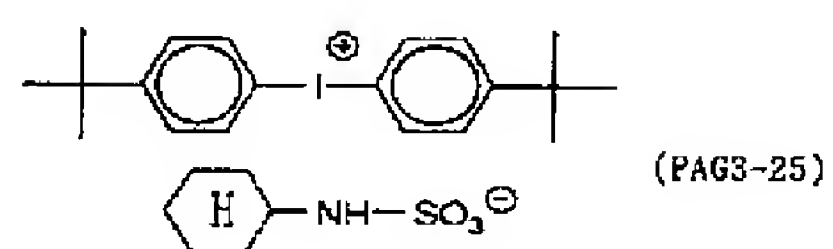
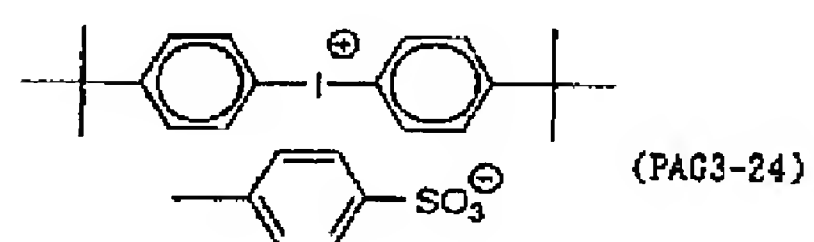
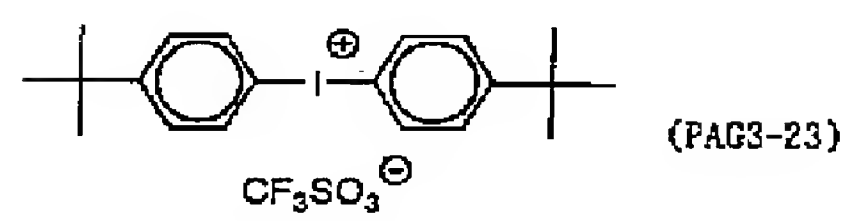
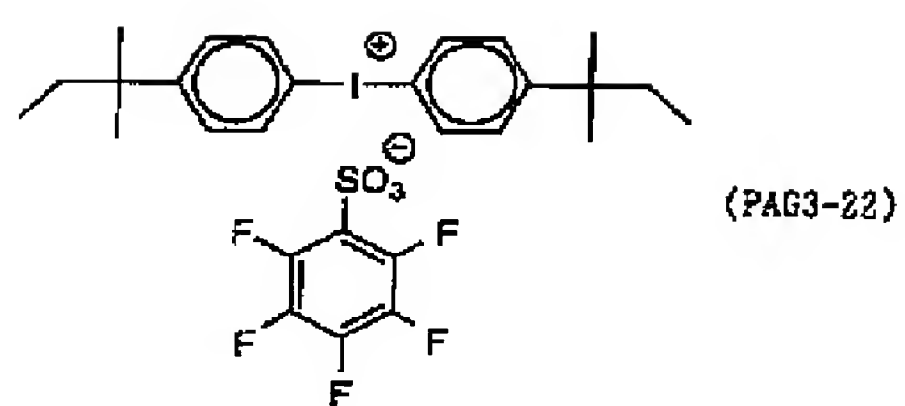
[0043]

[Formula 14]



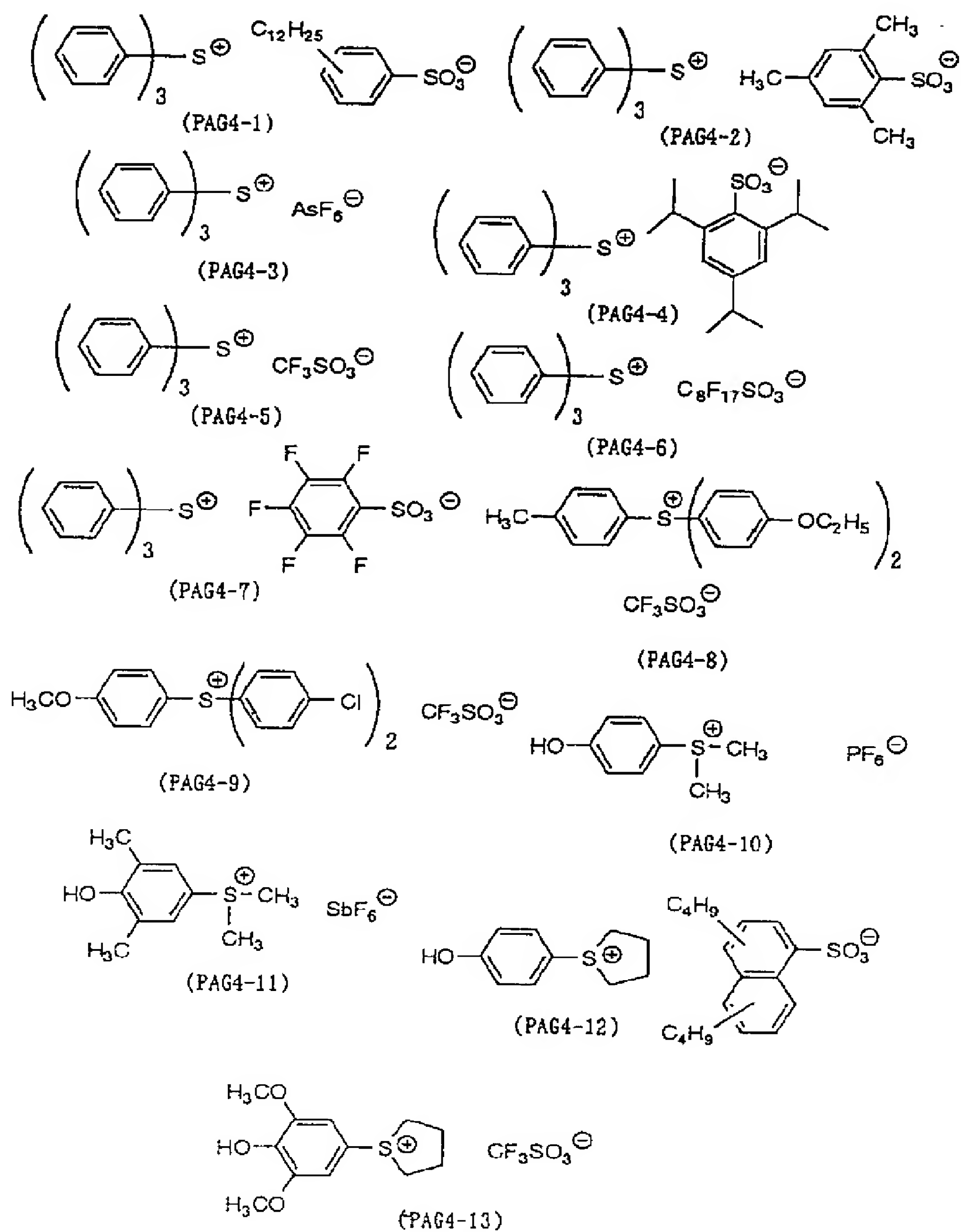
[0044]

[Formula 15]



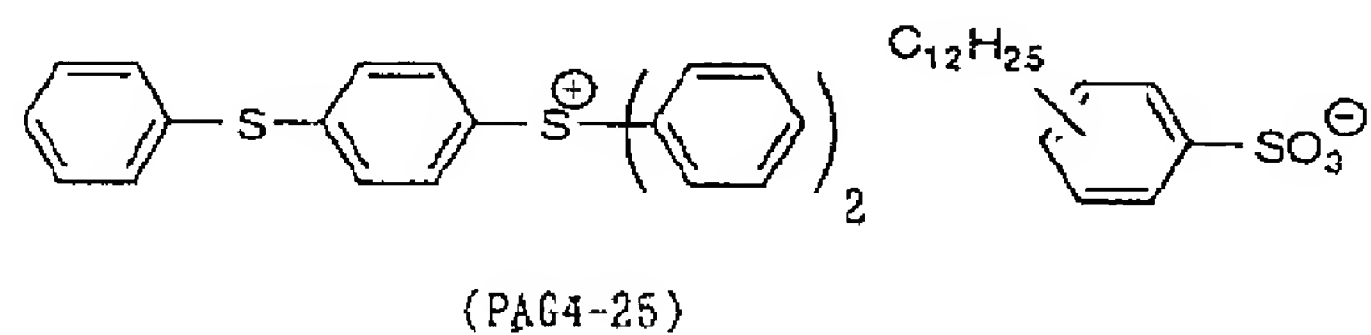
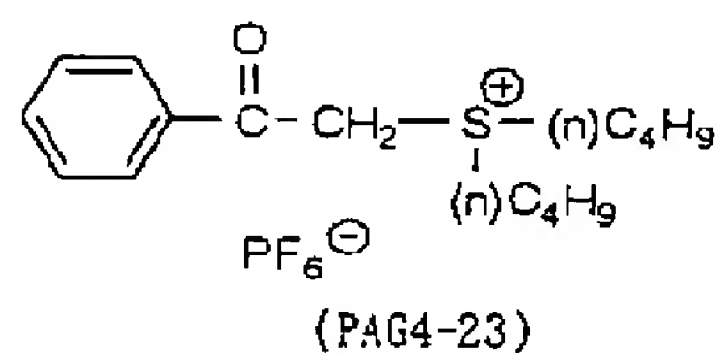
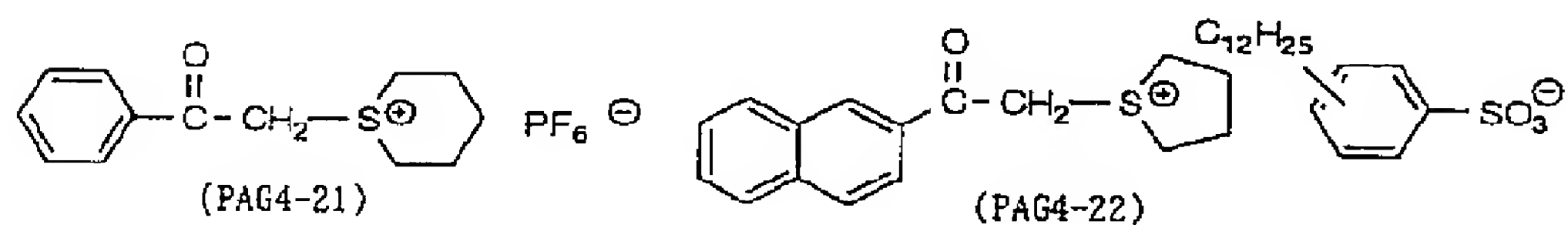
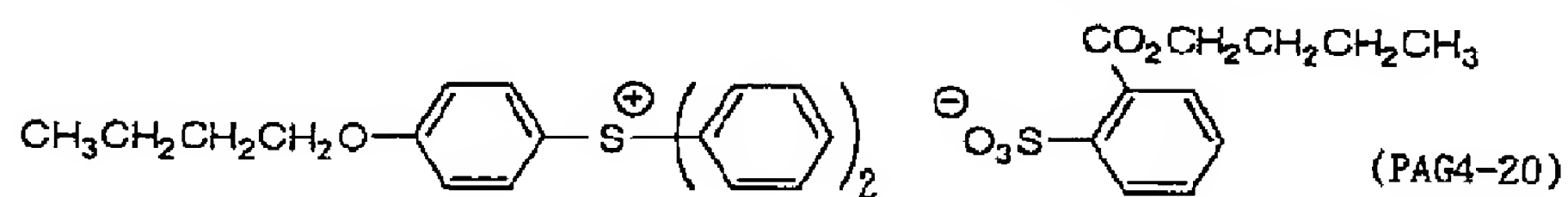
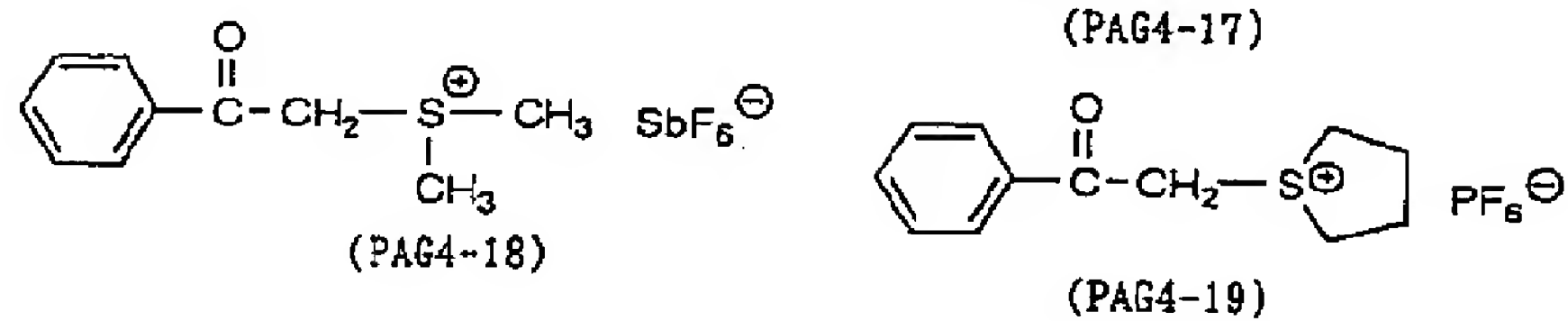
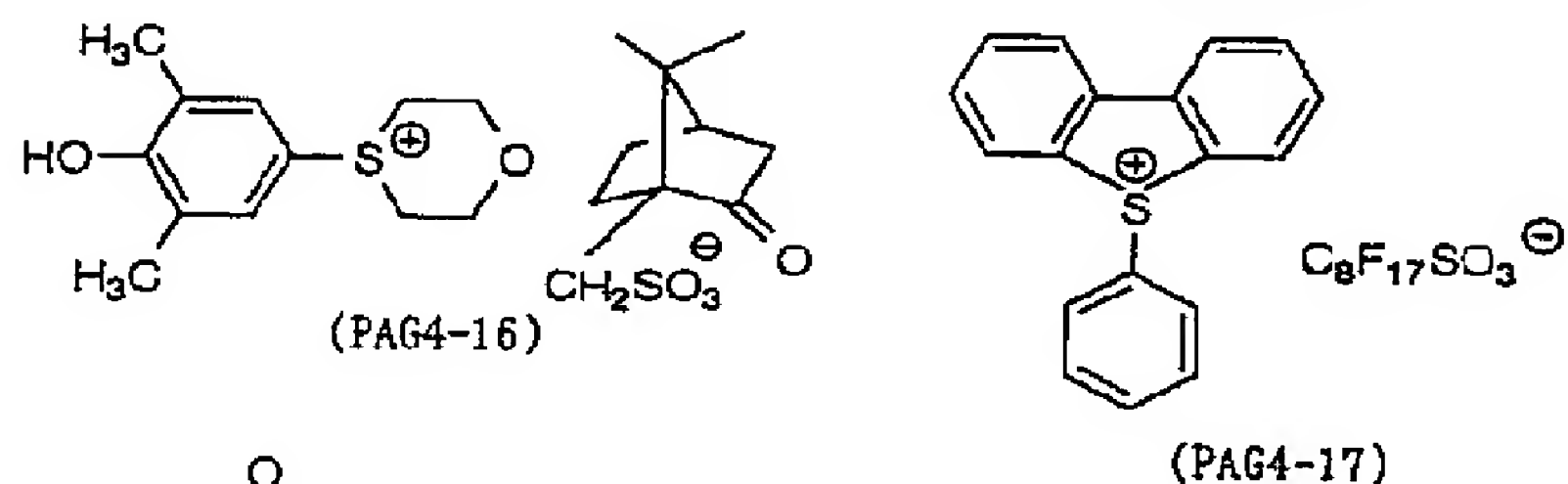
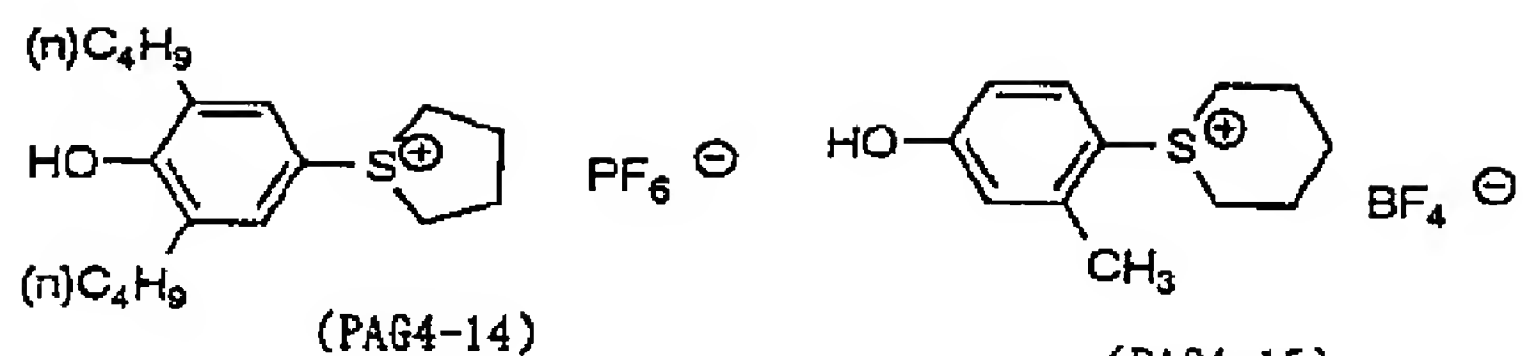
[0045]

[Formula 16]



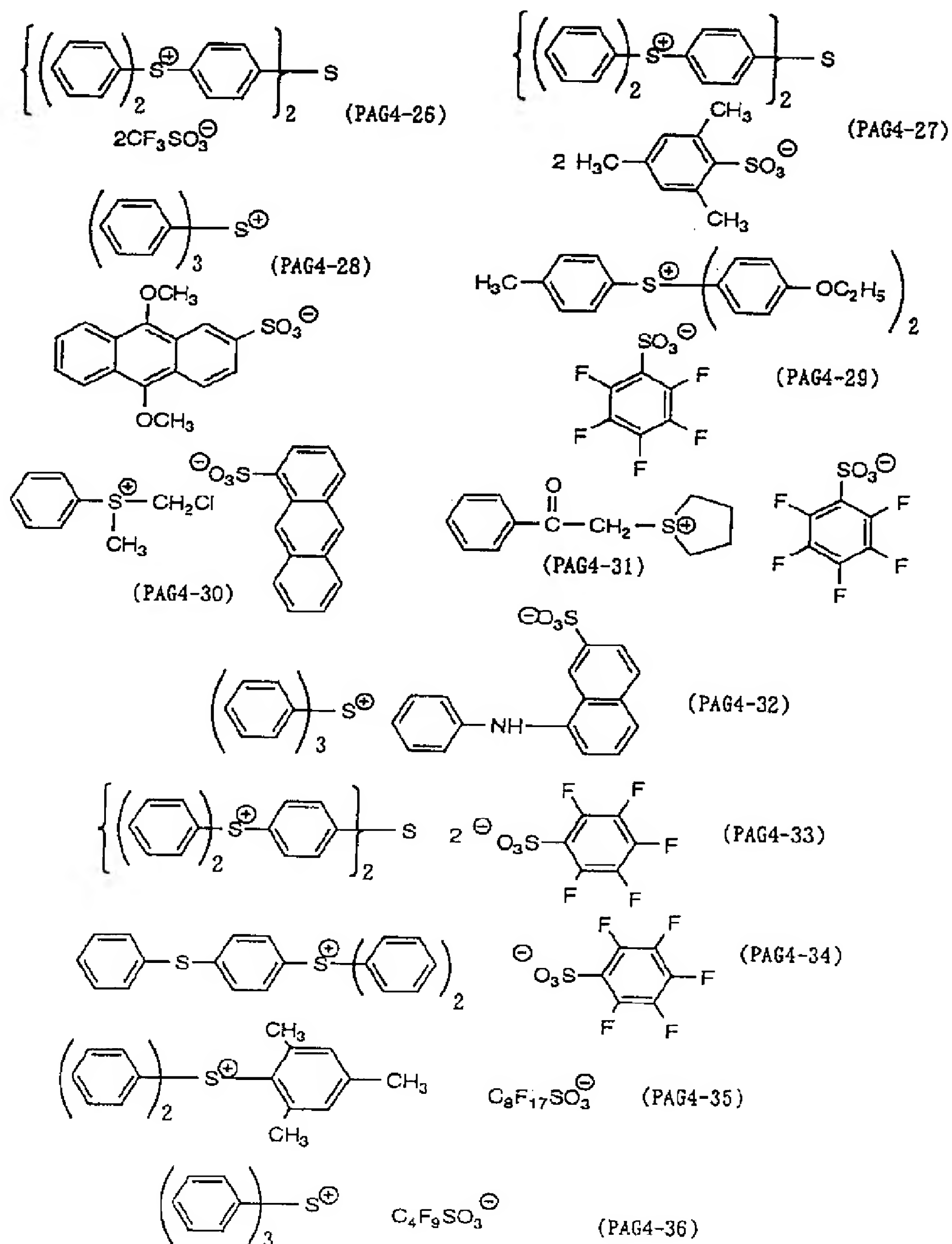
[0046]

[Formula 17]



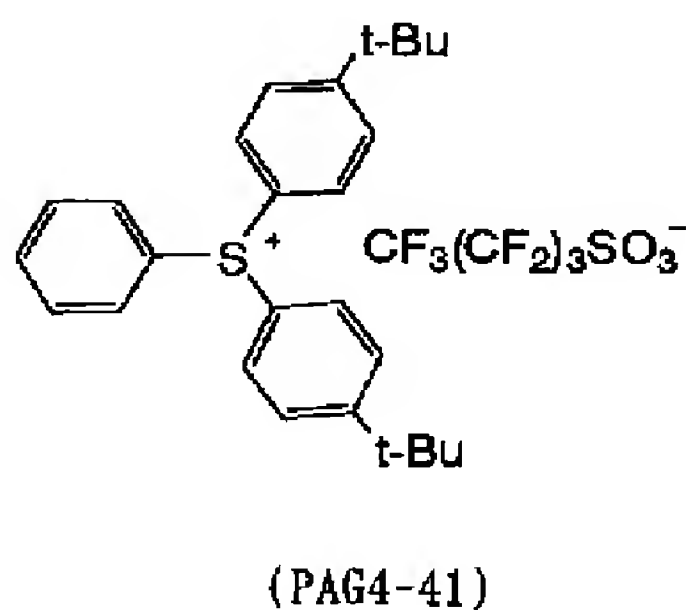
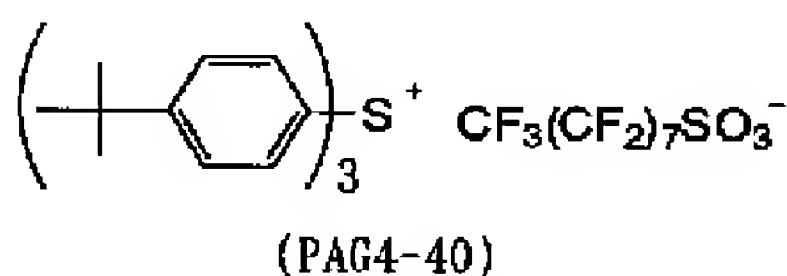
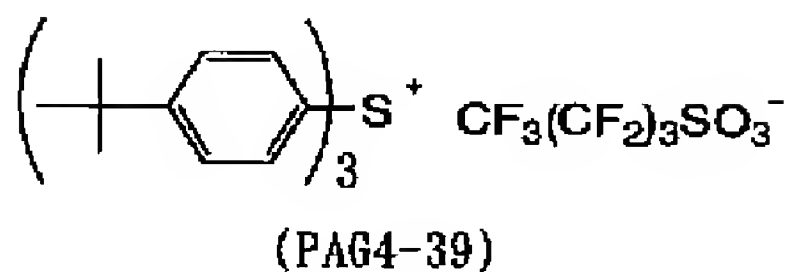
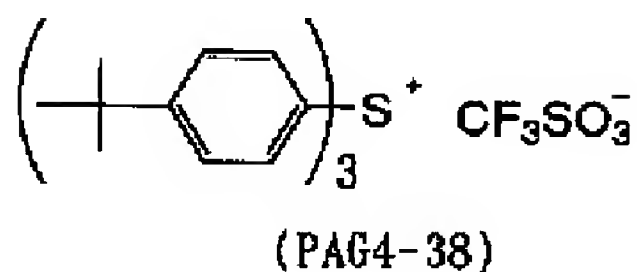
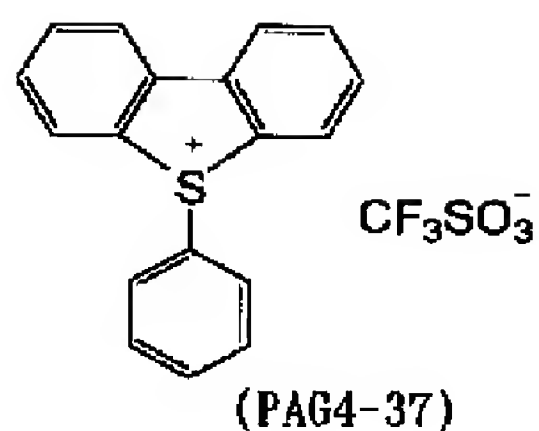
[0047]

[Formula 18]



[0048]

[Formula 19]

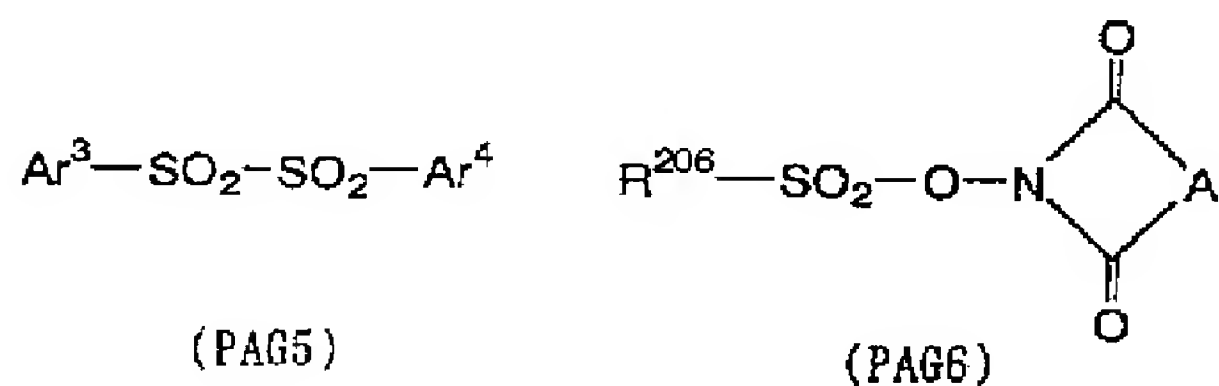


[0049] A general formula (PAG3) and the above-mentioned onium salt shown by (PAG4) are publicly known, for example, can be compounded by the method of a statement to U.S. Pat. No. 2,807,648 and said 4,247,473 No., JP,53-101,331,A, etc.

(3) An imino sulfonate derivative expressed with a disulfon derivative or a general formula (PAG6) expressed with a following general formula (PAG5).

[0050]

[Formula 20]

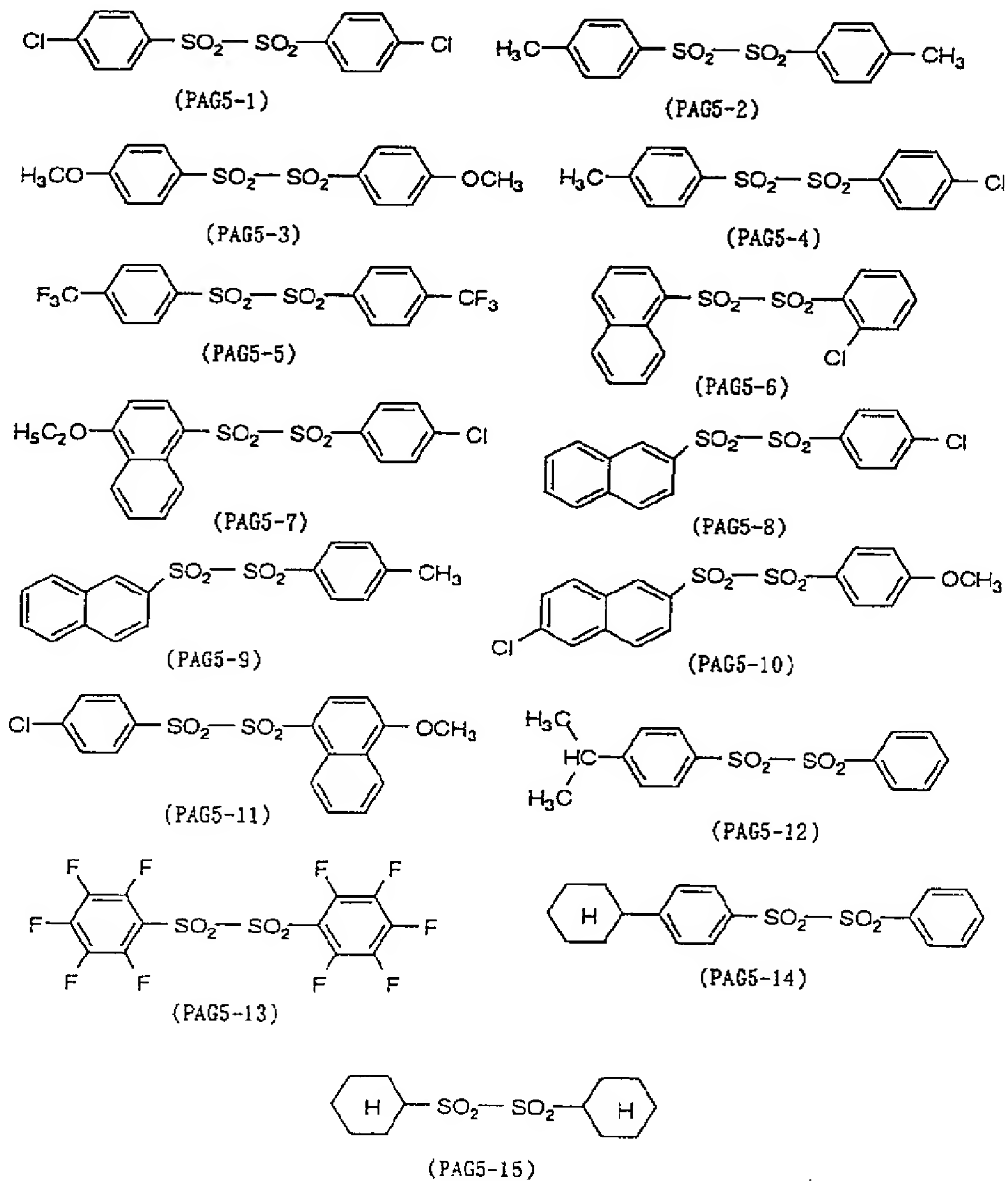


[0051] Ar^3 and Ar^4 show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently among a formula. R^{206} shows the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not replaced [substitution or], an alkenylene group, and an allylene group.

[0052] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

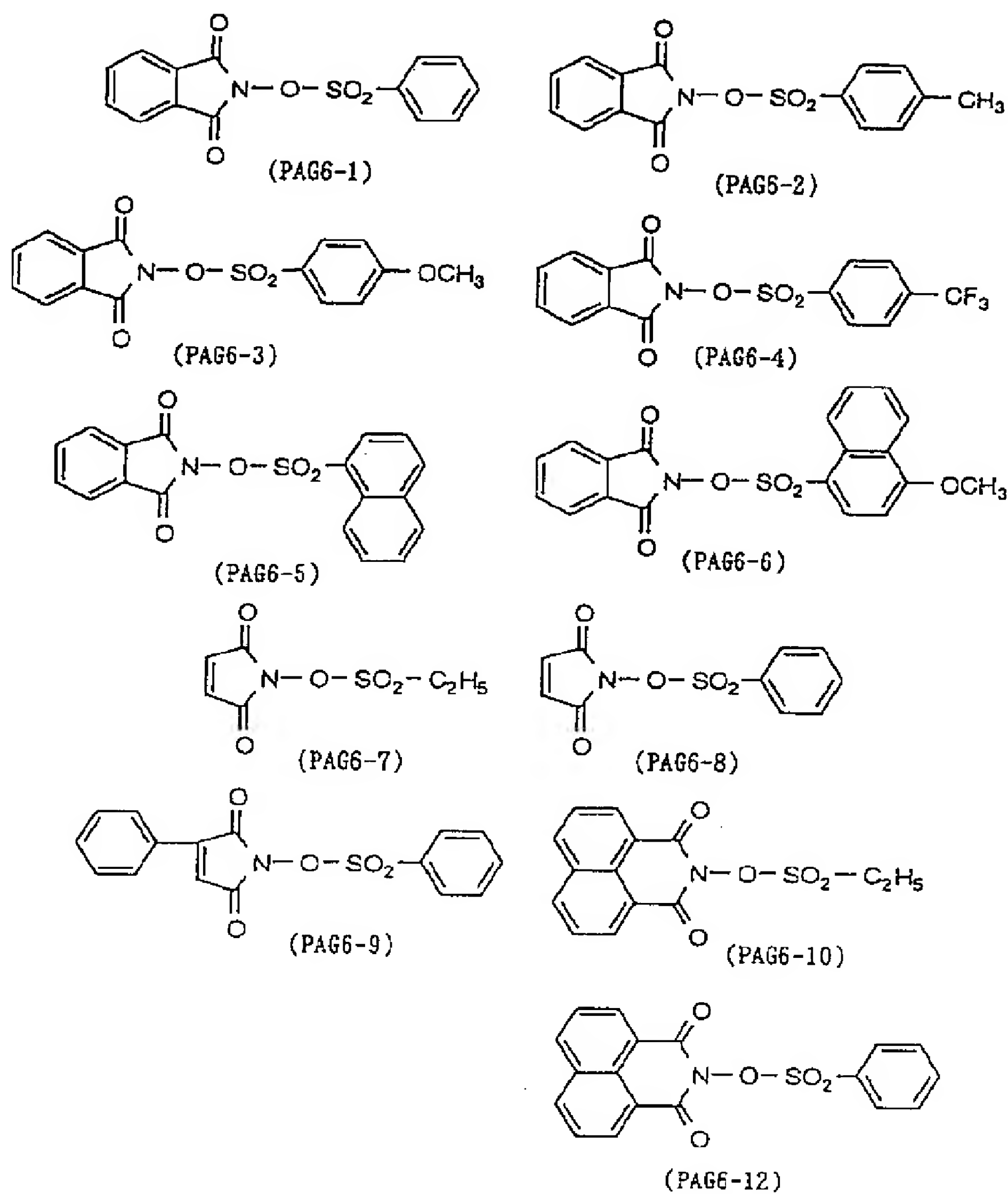
[0053]

[Formula 21]



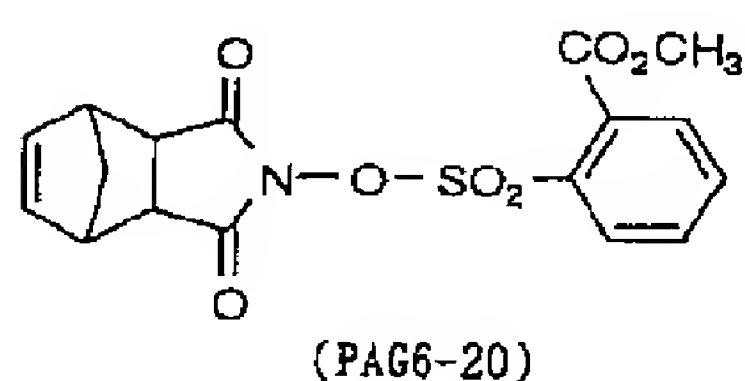
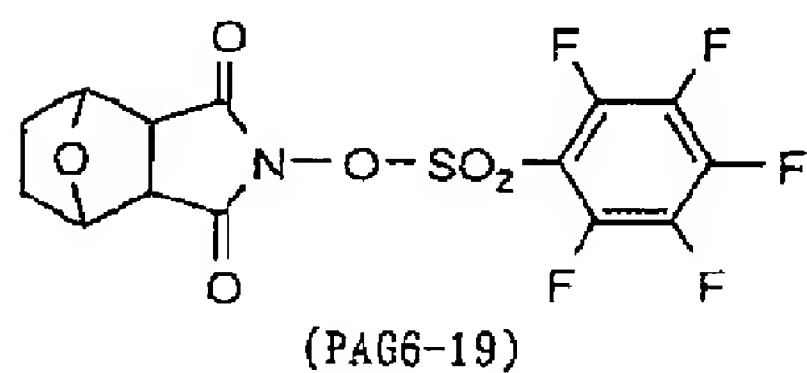
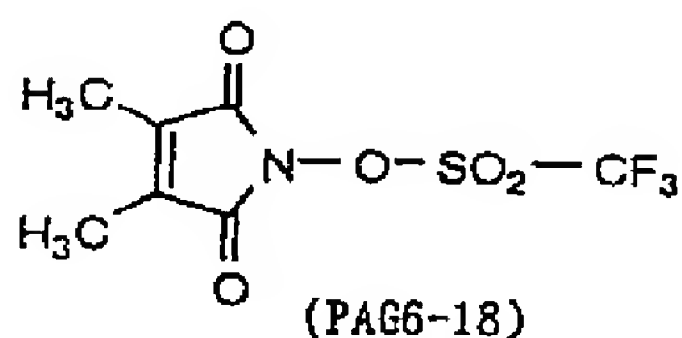
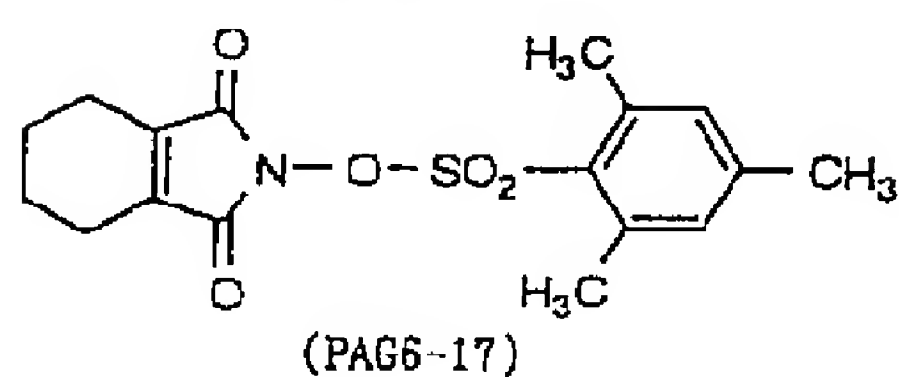
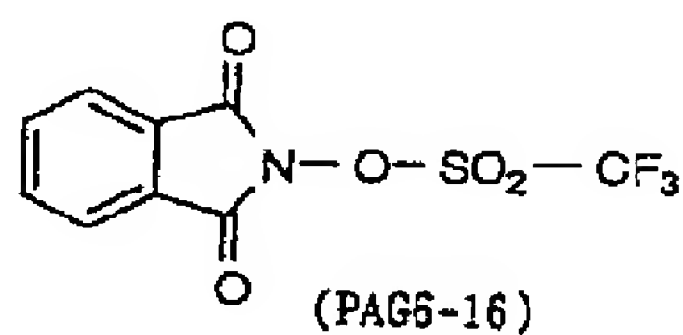
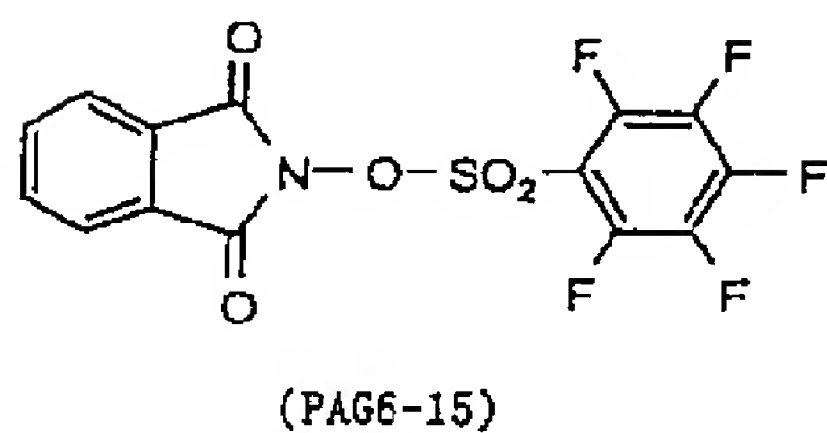
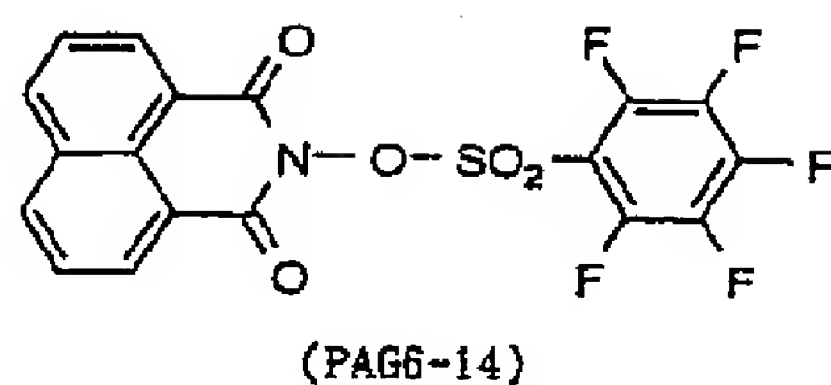
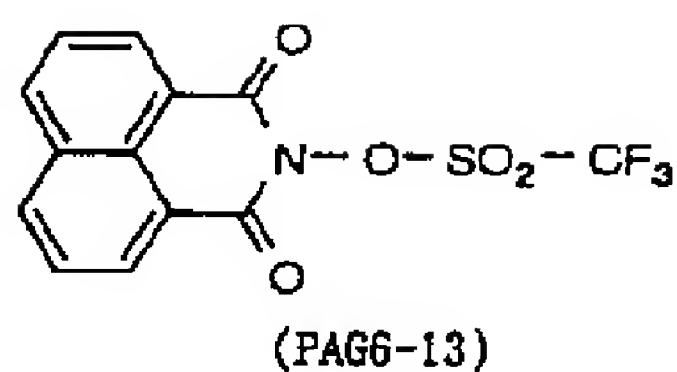
[0054]

[Formula 22]



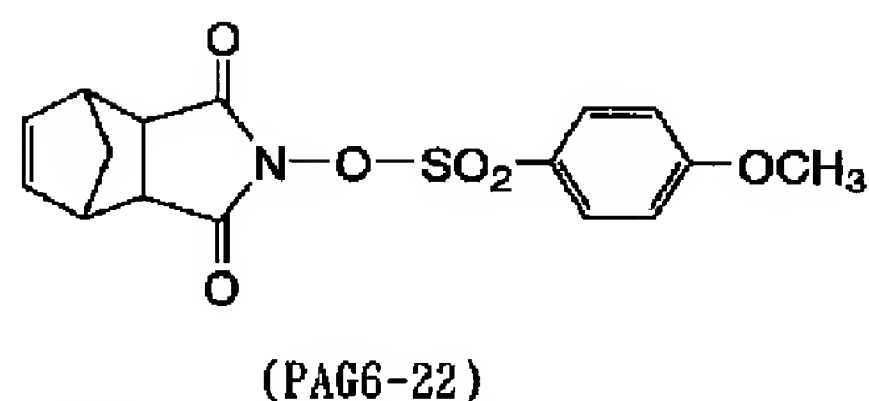
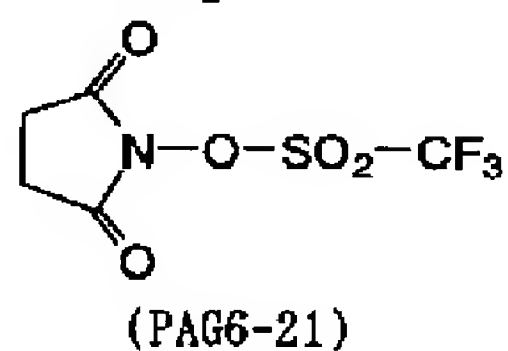
[0055]

[Formula 23]



[0056]

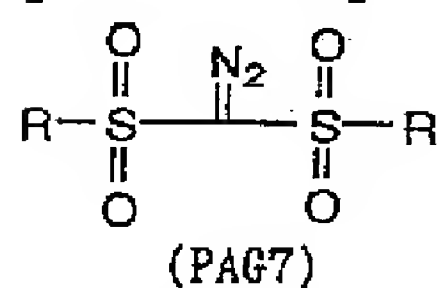
[Formula 24]



[0057](4) The diazodisulfon derivative expressed with a following general formula (PAG7).

[0058]

[Formula 25]

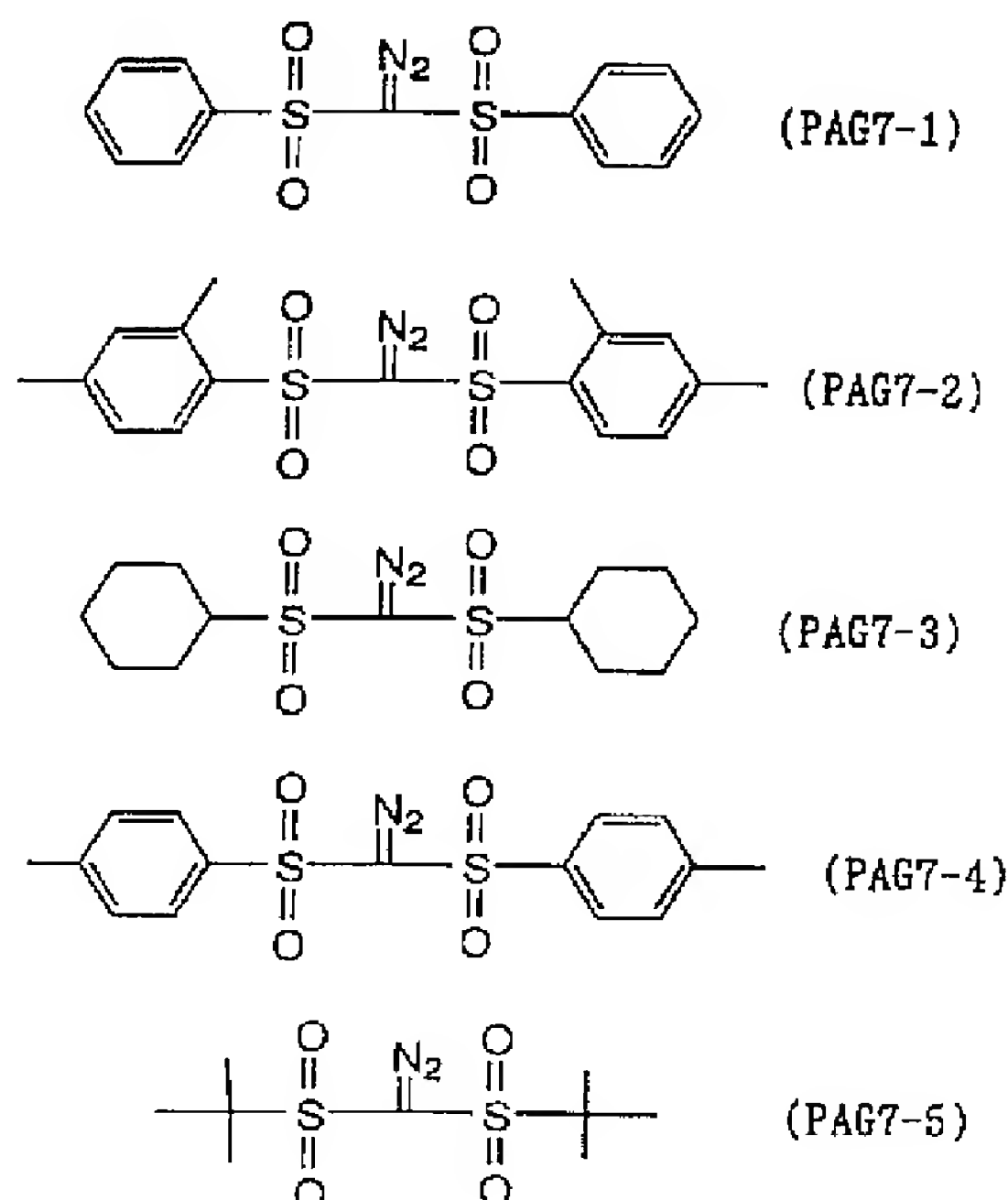


[0059] R expresses among a formula a straight chain, branching, an annular alkyl group, or the aryl group that may be replaced.

[0060]Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0061]

[Formula 26]



[0062]In this invention, the total addition of the photo-oxide generating agent containing the above-mentioned (B) ingredient is usually used in 0.1 to 40% of the weight of the range on the basis of the solid content in a constituent, and is preferably used in 1 to 10% of the weight of the range still more preferably 0.5 to 20% of the weight. If there are few additions of a photo-oxide generating agent than 0.1 % of the weight, sensitivity will become low, and if there are more additions than 40 % of the weight, the optical absorption of resist will become high too much, a profile does not get worse, or a process margin becomes narrow and is not preferred. The addition of the above-mentioned (B) ingredient is usually used in 1 to 100% of the weight of the range on the basis of the total addition of a photo-oxide generating agent, and is preferably used in 20 to 75% of the weight of the range still more preferably ten to 80% of the weight.

[0063][3](A) Resin which has a basis which decomposes by operation of acid and increases solubility in inside of an alkali developing solution ((A) ingredient)

(A) An ingredient is resin which has a basis which acid decomposes and may be decomposed into both a main chain of resin, a side chain or a main chain, and a side chain from acid as resin which has a basis (it is also called a basis which may be decomposed from acid) which increases solubility in inside of an alkali developing solution. Among this, resin which has a basis which may be decomposed from acid in a side chain is more preferred. As a basis which bases desirable as a basis which may be decomposed from acid are $-\text{COOA}^0$ and a $-\text{O}-\text{B}^0$ group, and also contains these, a basis shown by $-\text{R}^0-\text{COOA}^0$ or $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ is mentioned. A^0 shows $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, or a $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ group here. B^0 shows A^0 or a $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ group (a thing and homonymy of the after-mentioned [R^0 , $\text{R}^{01} - \text{R}^{06}$, and Ar]).

[0064]They are a silyl ether group, a cumyl ester group, an acetal group, a tetrahydropyranyl ether group, an enal ether group, an enal ester group, an alkyl ether group of the 3rd class, an alkyl ester group of the 3rd class, an alkyl carbonate group of the 3rd class, etc. preferably as an acidolysis nature group. They are the

3rd class alkyl ester group, the 3rd class alkyl carbonate group, a cumyl ester group, an acetal group, and a tetrahydropyranyl ether group preferably. It is an acetal group especially preferably.

[0065]Next, as matrix resin in case a basis which may be decomposed from these acid joins together as a side chain, they are $-\text{OH}$ or $-\text{COOH}$, and alkalis soluble resin that has a $-\text{R}^0-\text{COOH}$ or $-\text{Ar}-\text{OH}$ radical preferably at a side chain. For example, alkalis soluble resin mentioned later can be mentioned.

[0066]Alkali dissolution speed of these alkalis soluble resin is measured by 0.261N tetramethylammonium hydroxide (TMAH) (23 **), and its thing 170A / more than a second is preferred. It is a thing 330A / more than a second especially preferably (it is here and A is angstrom). Alkalis soluble resin with high transmissivity to far ultraviolet light from a point and an excimer laser beam which attain a rectangular profile is preferred. Preferably, transmissivity in 248 nm of 1-micrometer thickness is 20 to 90%. From such a viewpoint, especially desirable alkalis soluble resin, o-, m-, p-poly (hydroxystyrene), and these copolymers, Hydrogenation poly (hydroxystyrene), halogen, or alkylation poly (hydroxystyrene), It is poly (hydroxystyrene) a part, O-alkylation or O-acylation thing, a styrene hydroxystyrene copolymer, a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer, and hydrogenation novolak resin.

[0067]Resin which has a basis which may be decomposed from acid used for this invention, As indicated by European patent No. 254853, JP,2-25850,A, 3-223860, 4-251259, etc., A precursor of a basis which may be decomposed from acid is made to react to alkalis soluble resin, or it can be obtained by the ability to carry out copolymerization of the alkalis-soluble-resin monomer which a basis which may be decomposed from acid combined to various monomers. In this invention, it is preferred that it is resin shown as acidolysis nature resin by resin or general formula (V) shown by above general formula (II).

[0068]As an alkyl group of R_2 in general formula (II) – R_5 , For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, What a straight chain of an isobutyl group, t-butyl group, a pentyl group, a cyclopentyl group, a hexyl group, a cyclohexyl group, an octyl group, etc., branching, or an annular thing strikes, and is equivalent to each carbon number can be mentioned.

[0069]As a desirable substituent which an alkyl group of $\text{R}_2 - \text{R}_5$ may have, An alkyl group, an alkoxy group, a hydroxyl group, a halogen atom, a nitro group, an acyl group, Heterocycle residue, such as an acyloxy group, the acylamino group, a sulfonylamino group, an alkylthio group, an arylthio group, an aralkyl thio group, thiophene carbonyloxy group, thiophene methyl carbonyloxy group, and pyrrolidone residue, etc. are mentioned, and it is 12 or less carbon number preferably.

[0070]As an alkyl group which has a substituent, for example A cyclohexylethyl group, An alkyl carbonyl oxymethyl group, an alkylcarbonyloxy ethyl group, An arylcarbonyl oxyethyl group, an aralkyl carbonyloxy ethyl group, An alkyl oxymethyl group, an aryl oxymethyl group, an aralkyl oxymethyl group, An alkyloxy ethyl group, an aryloxy ethyl group, an aralkyloxy ethyl group, an alkyl thiomethyl group, an aryl thiomethyl group, an aralkyl thiomethyl group, an alkylthio ethyl group, an arylthio ethyl group, an aralkyl thioethyl group, etc. are mentioned. Although alkyl in particular in these bases is not limited, a chain and any of annular and branched state may be sufficient, and also it may have substituents, such as the above-mentioned alkyl group and an alkoxy group. As an example of the above-mentioned alkylcarbonyloxy ethyl group, a cyclohexyl carbonyloxy ethyl group, t-butylcyclohexyl carbonyloxy ethyl group, n-butylcyclohexyl carbonyloxy ethyl group, etc. can be mentioned. Although aryl in particular is not limited, either, generally a thing of the carbon numbers 6–14 like a phenyl group, a xylyl group, a tolyl group, a KUMENIRU group, a

naphthyl group, and an anthracenyl group is mentioned, and also it may have substituents, such as the above-mentioned alkyl group and an alkoxy group. As an example of the above-mentioned aryloxy ethyl group, a phenyloxy ethyl group, a cyclohexyl phenyloxy ethyl group, etc. can be mentioned. Benzyl etc. can be mentioned although an aralkyl in particular is not limited, either. A benzyl carbonyloxy ethyl group etc. can be mentioned as an example of the above-mentioned aralkyl carbonyloxy ethyl group.

[0071]a straight chain of R_5 , and ***** — as an annular alkoxy group — general — the carbon numbers 1–6 — specifically, a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, a pentyloxy group, and a hexyloxy group are mentioned.

[0072]A tetrahydropyran ring, a tetrahydrofuran ring, etc. are mentioned as 5 which R_3 and R_4 combine mutually and form, or 6 membered-rings.

[0073]In this invention, resin in which R_4 includes a repeating unit which is a basis shown by the above-mentioned general formula (III) in a repeating unit of a center of the above-mentioned general formula (II) is preferred. By introducing such a bulky basis, improvement in edge roughness is accepted further. In general formula (III), n is a natural number of 1–4, and 2 or 3 is preferred. An organic group by which W is constituted from at least one sort of atoms, and at least one carbon atom among an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, a phosphorus atom, and a silicon atom, Or an annular alkyl group which is not replaced [an aryl group which is not replaced / an amino group, ammonium, a sulfhydryl group, substitution, or /, substitution, or] is expressed. More specifically, basis of W chosen from the above-mentioned substituent group (IV) is preferred.

[0074]In R_2 and R_3 of the above-mentioned substituent group (IV), as straight chain shape of the carbon numbers 1–6, and a branched state and annular alkyl group, Methyl, ethyl, n -propyl, isopropyl, cyclopropyl, n -butyl, isobutyl, sec-butyl, t -butyl, pentyl, isopentyl, neopentyl one, cyclopentyl, hexyl, cyclohexyl, etc. are preferred, and methyl and ethyl are more preferred. Straight chain shape of the carbon numbers 2–6 in R_2 of the above-mentioned substituent group (IV), As a branched state and annular alkenyl group, vinyl, 1-propenyl, allyl, isopropenyl, 1-butenyl, 2-butenyl, 2-pentenyl, cyclohexenyl, etc. are preferred, and vinyl and isopropenyl are more preferred.

[0075]As R_2 of the above-mentioned substituent group (IV), and an aryl group of R_4 , phenyl, tolyl, xylyl, mesityl, KUMENIRU, etc. are preferred, and phenyl is more preferred. As an aralkyl group of R_2 , benzyl, phenethyl, alpha-methylbenzyl, benzhydryl, etc. are preferred and benzyl is more preferred. As an annular alkyl group of 3–15 carbon numbers in R_4 of the above-mentioned substituent group (IV), a cyclobutyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, etc. are preferred. A halogen atom, a nitro group, an alkoxy group, an acetyl group, an amino group, an ester group, an amide group, etc. may be replaced by such aryls, an aralkyl, and an annular alkyl group. As straight chain shape of the carbon numbers 1–6 in R_3 of the above-mentioned substituent group (IV), and a branched state and annular alkoxy group, methoxy and ethoxy ** propoxy, isopropoxy, butoxy, pentyloxy one, hexyloxy one, etc. are preferred, and a methoxy group and an ethoxy basis are more preferred.

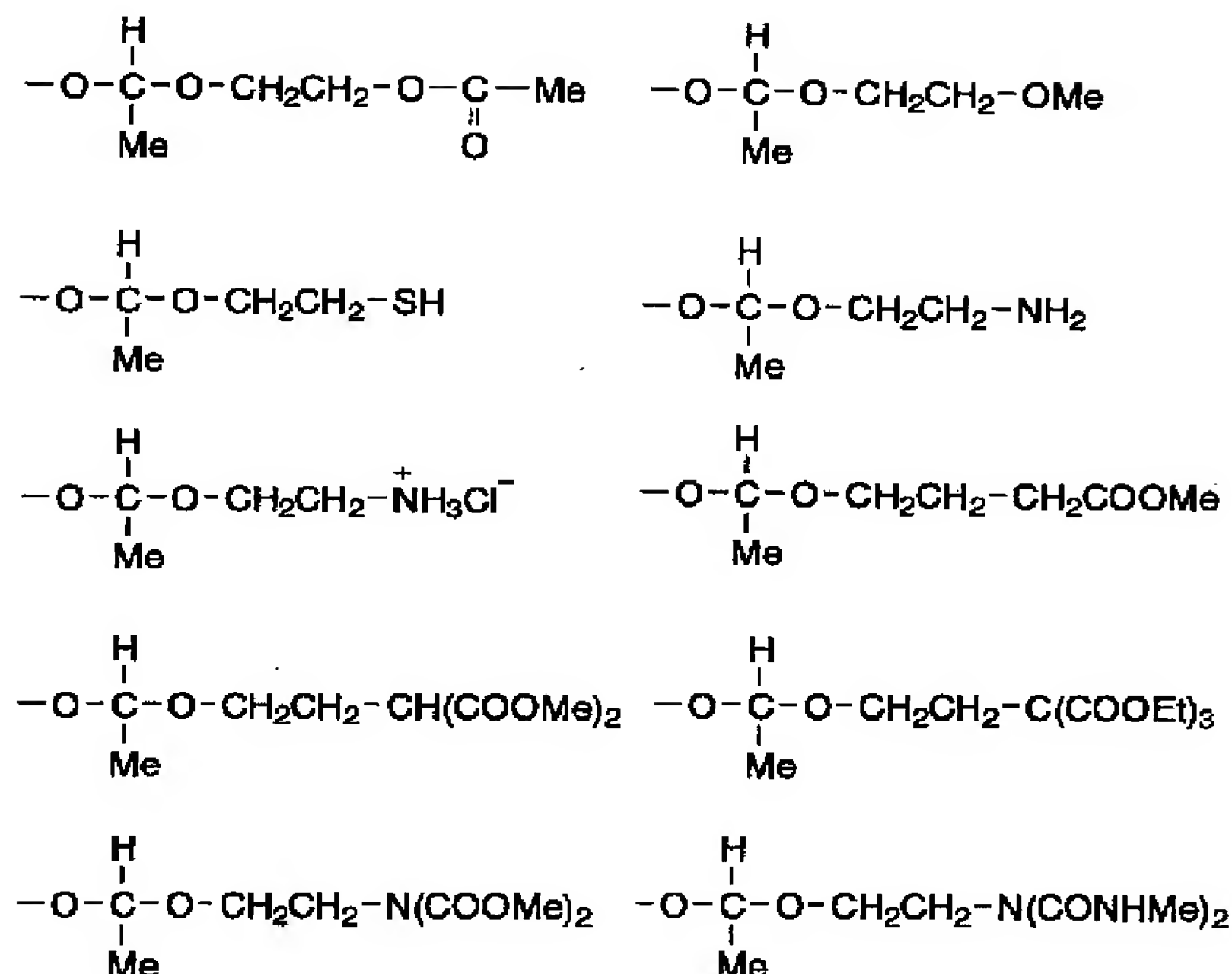
[0076]A halogen atom has fluoride, chlorine, bromine, and preferred iodine, and chlorine and bromine are more preferred. W may be a cyano group and a formyl group, as shown above.

[0077]Although a more concrete example of a basis containing a basis expressed with general formula (III) is shown below, it is not limited to these. However, Me expresses a methyl group, Et expresses an ethyl group,

and Ph expresses a phenyl group.

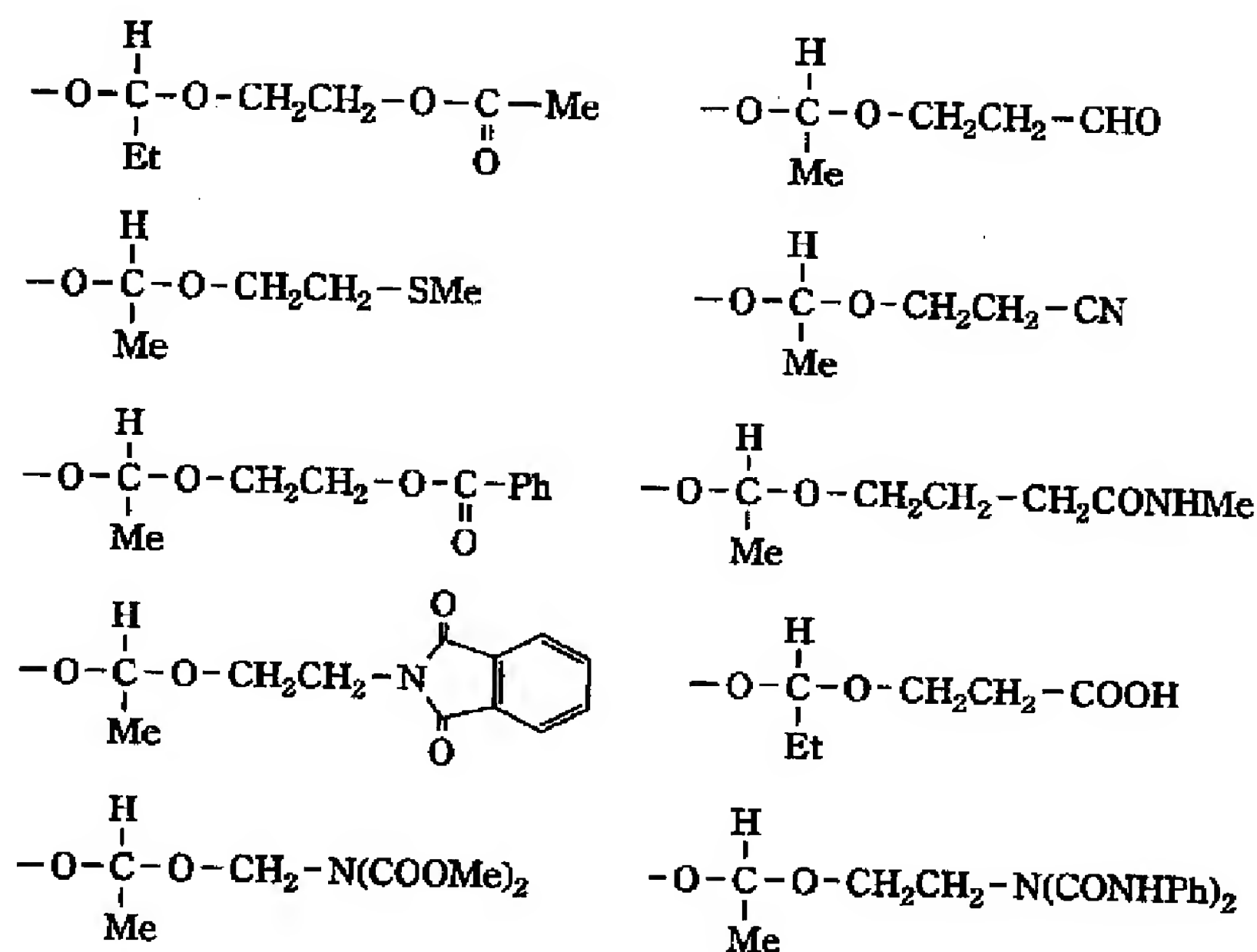
[0078]

[Formula 27]



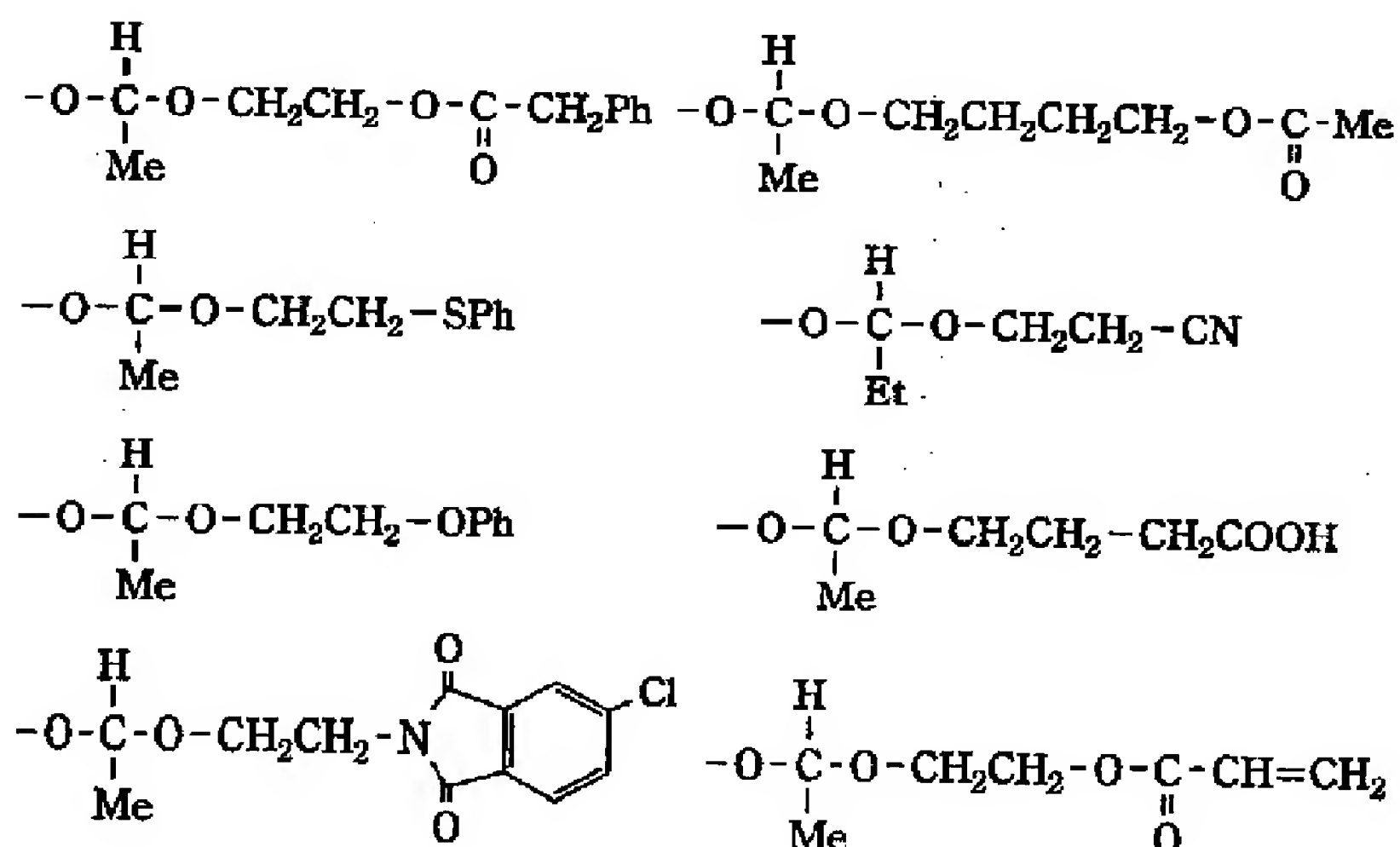
[0079]

[Formula 28]



[0080]

[Formula 29]



[0081]The mole fraction (b/a) of the repeated structure unit of the center in the resin shown by the above-mentioned general formula (II) and a left-hand side repeated structure unit is 1 / 99 – 60/40 preferably, is 5 / 95 – 50/50 more preferably, and is 10 / 90 – 40/60 still more preferably.

[0082]A structural unit derived from other monomers may be included in resin including a repeated structure unit shown by above-mentioned general formula (II).

[0083]Hydrogenation hydroxystyrene; halogen and alkoxy ***** as other monomers Alkylation hydroxystyrene; styrene; halogen, acyloxy substitution styrene; — maleic anhydride; — acrylic acid derivative; — methacrylic acid derivative; — although N-substitution maleimide etc. can be mentioned, it is not limited to these. In this invention, it is preferred that a structural unit derived from other monomers is not included (when it is a+b+c=1). In this invention, in resin shown by general formula (V), mole fraction (c/b) of a right-hand side repeated structure unit and a central repeated structure unit is 1 / 99 – 60/40 preferably, is 5 / 95 – 50/50 more preferably, and is 10 / 90 – 40/60 still more preferably.

[0084]Although an example including resin including a repeated structure unit shown by above-mentioned general formula (II) of resin of having a basis which may be decomposed with acid used for this invention is shown below, this invention is not limited to these.

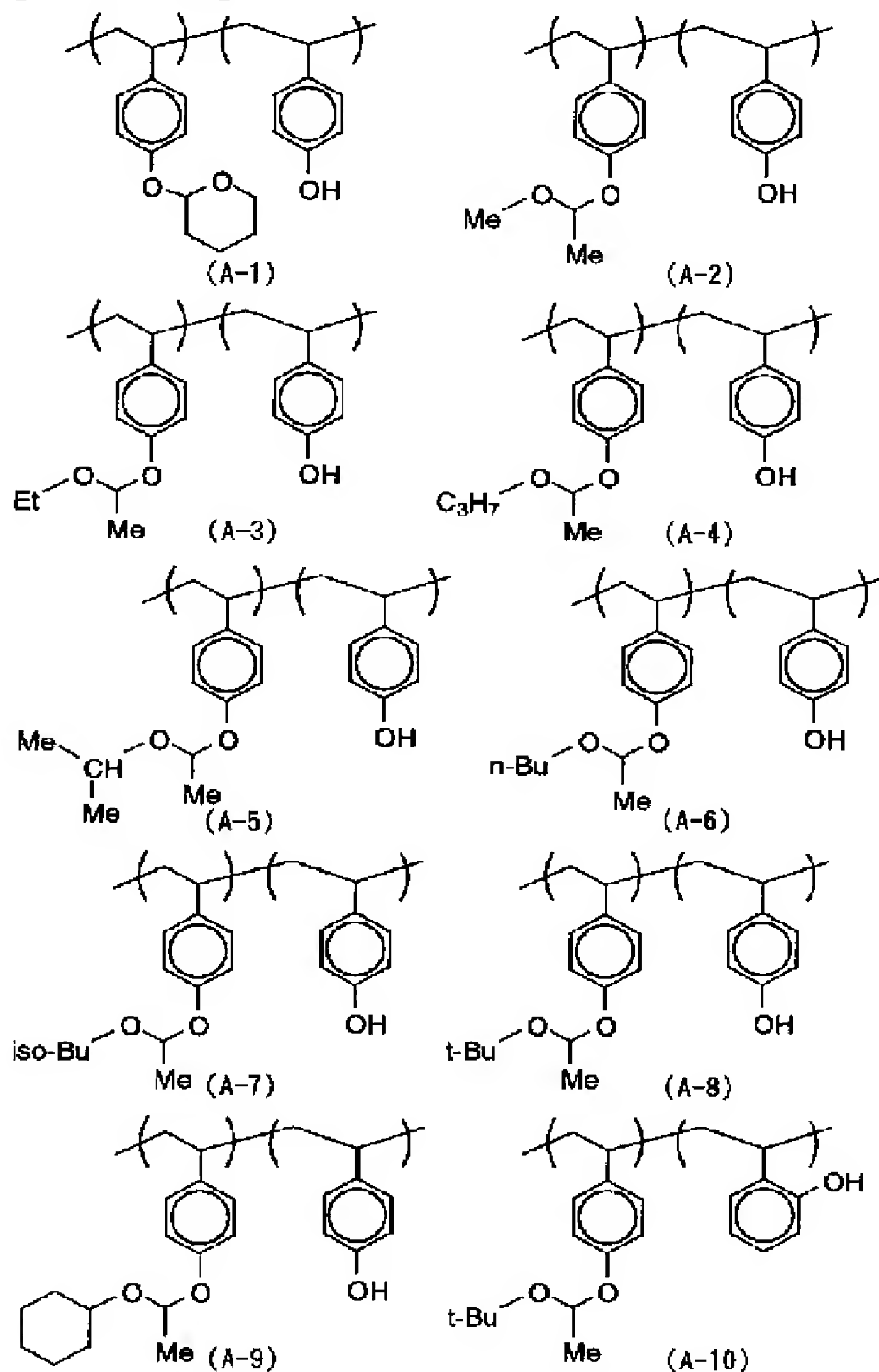
[0085]p-t-butoxystyrene / p-hydroxystyrene copolymer, p-(t-butoxycarbonyloxy) styrene / p-hydroxystyrene copolymer, p-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / p-hydroxystyrene copolymer, 4-(t-butoxy carbonylmethyl oxy)-3-methylstyrene / 4-hydroxy-3-methylstyrene copolymer, p-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / p-hydroxystyrene (10% hydrogenation thing) copolymer, m-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / m-hydroxystyrene copolymer, o-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / o-hydroxystyrene copolymer, p-(cumyl oxycarbonyl methyloxy) styrene / p-hydroxystyrene copolymer, Cumyl methacrylate / methyl methacrylate copolymer, 4-t-butoxycarbo NIRUSUCHIREN / dimethyl maleate copolymer, benzyl methacrylate / tetrahydropiranyl methacrylate,

[0086]p-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / p-hydroxystyrene / styrene copolymer, p-t-butoxystyrene / p-hydroxystyrene / fumaronitrile copolymer, t-butoxystyrene / hydroxyethyl methacrylate copolymer, Styrene / N-(4-hydroxyphenyl) maleimide / N-(4-t-butoxycarbonyloxy phenyl) maleimide copolymer, p-hydroxystyrene / t-butyl methacrylate copolymer, styrene / p-Hydroxystyrene / t-butyl methacrylate copolymer p-hydroxystyrene / t-butyl acrylate copolymer, Styrene /

p-hydroxystyrene / t - Butyl acrylate copolymer p-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene / p-hydroxystyrene / N-methylmaleimide copolymer, t-butyl methacrylate / 1-adamantyl methyl methacrylate copolymer, p-hydroxystyrene / t-butyl acrylate / p-acetoxy styrene copolymer, p-hydroxystyrene / t-butyl acrylate / p-(t-butoxycarbonyloxy) styrene copolymer, p-hydroxystyrene / t-butyl acrylate / p-(t-butoxy carbonylmethyl oxy) styrene copolymer,

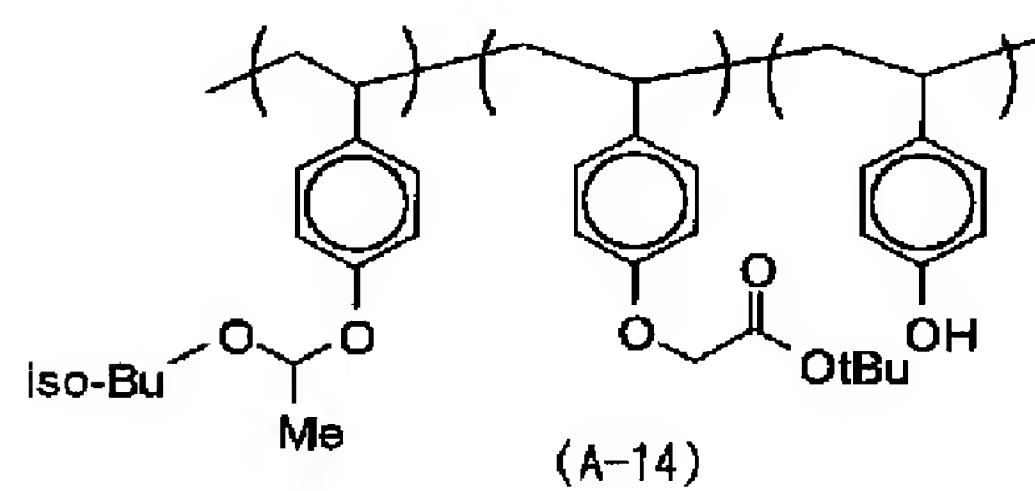
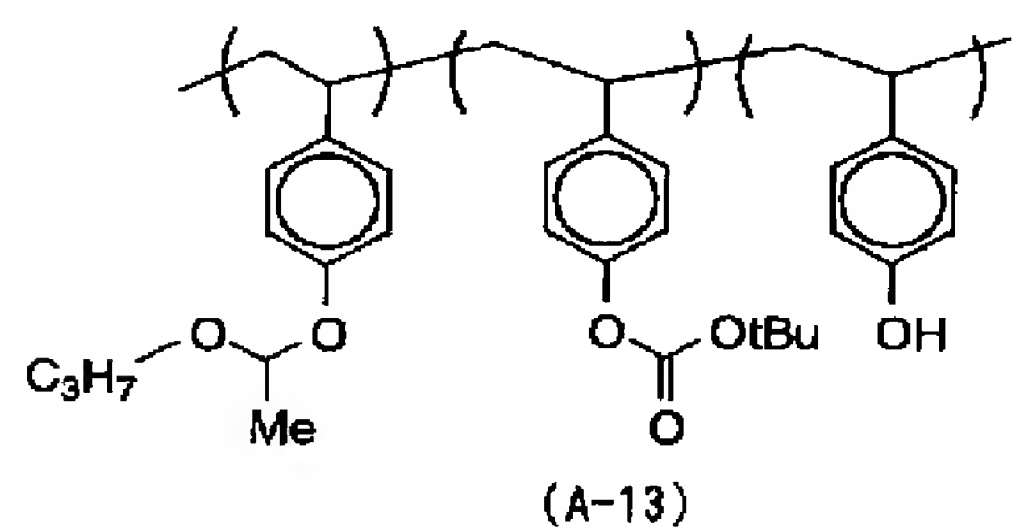
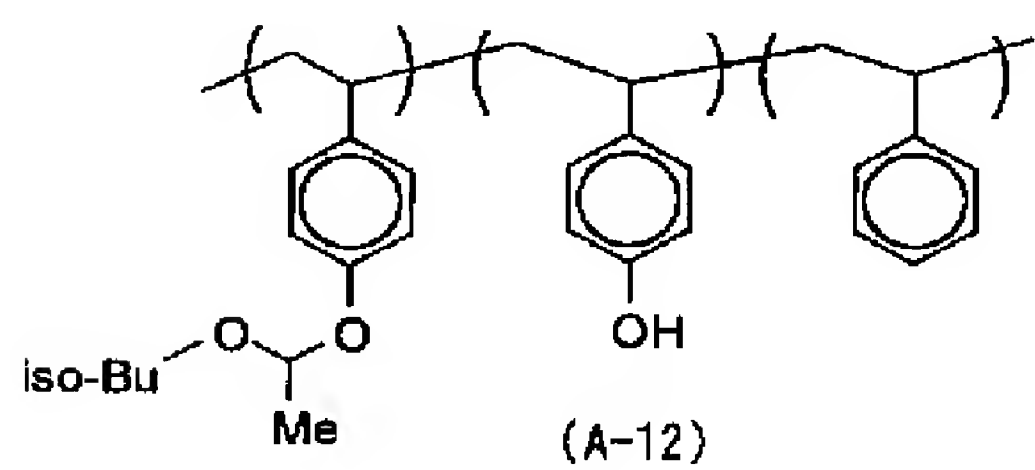
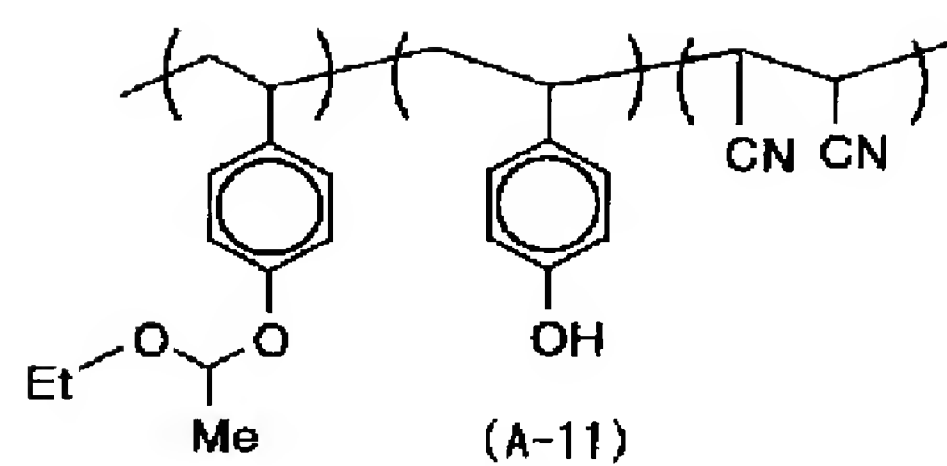
[0087]

[Formula 30]



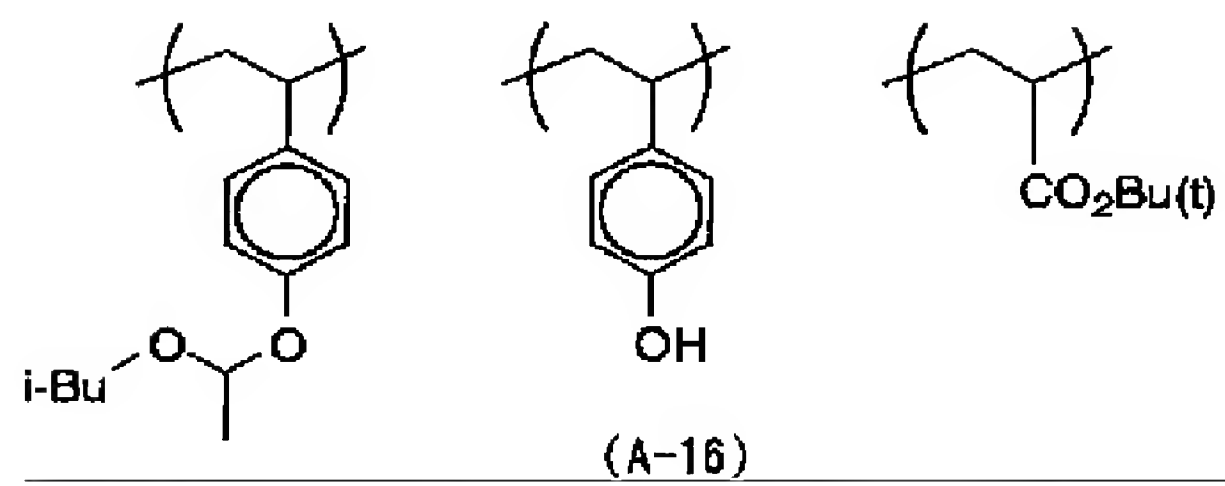
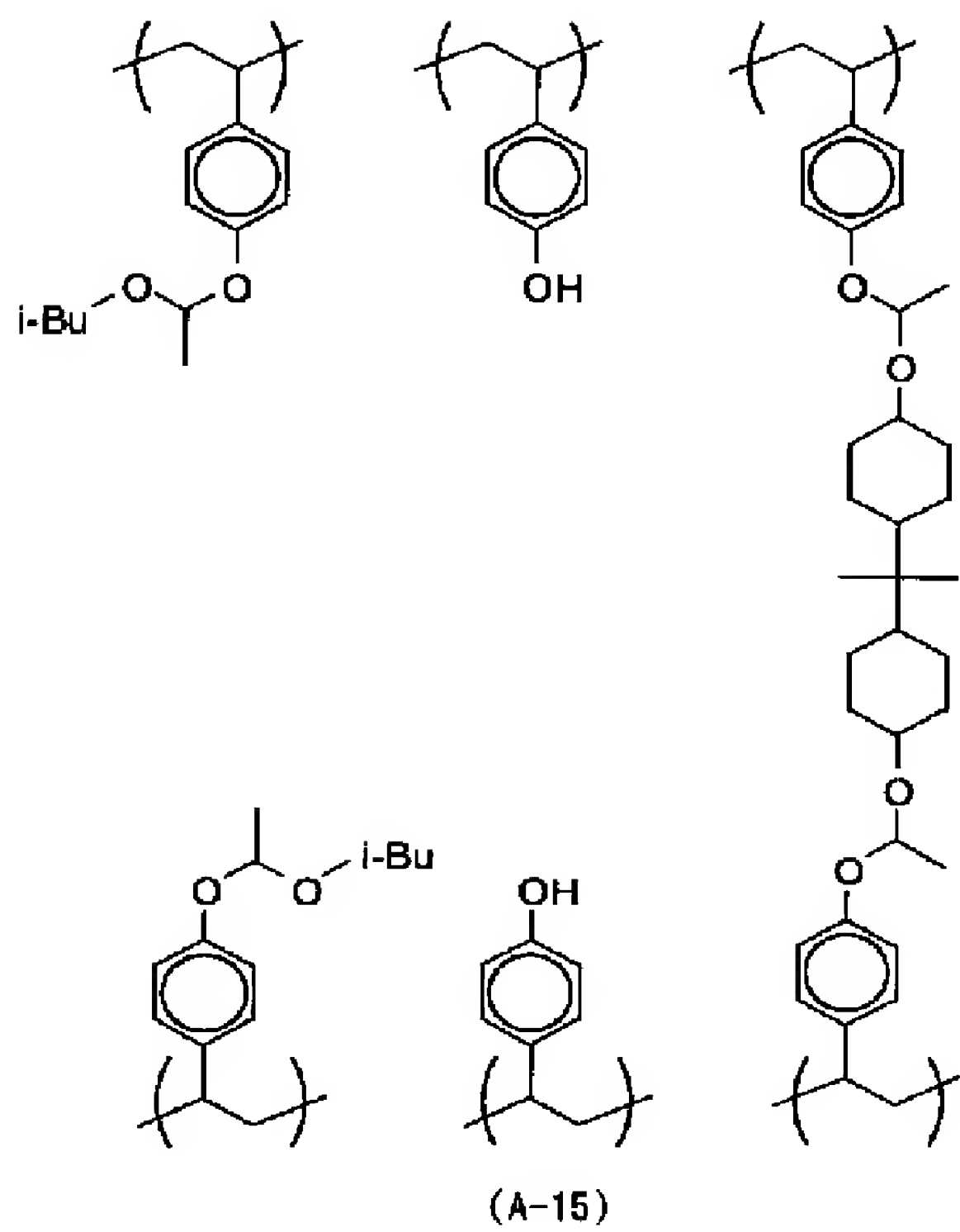
[0088]

[Formula 31]



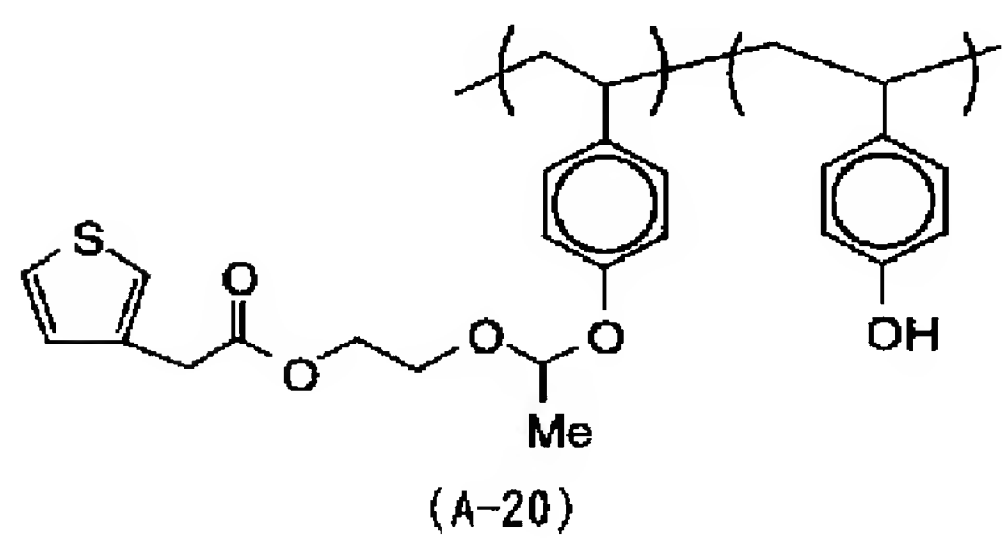
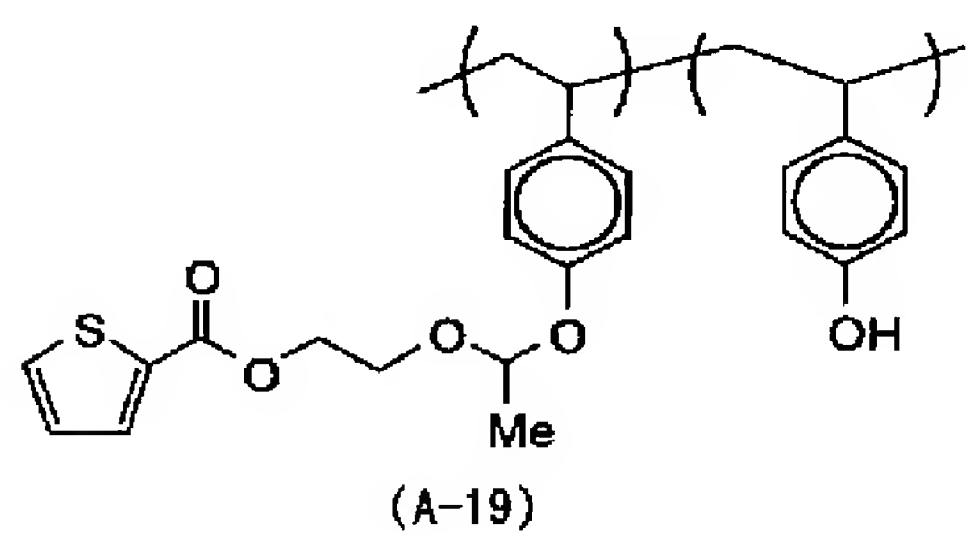
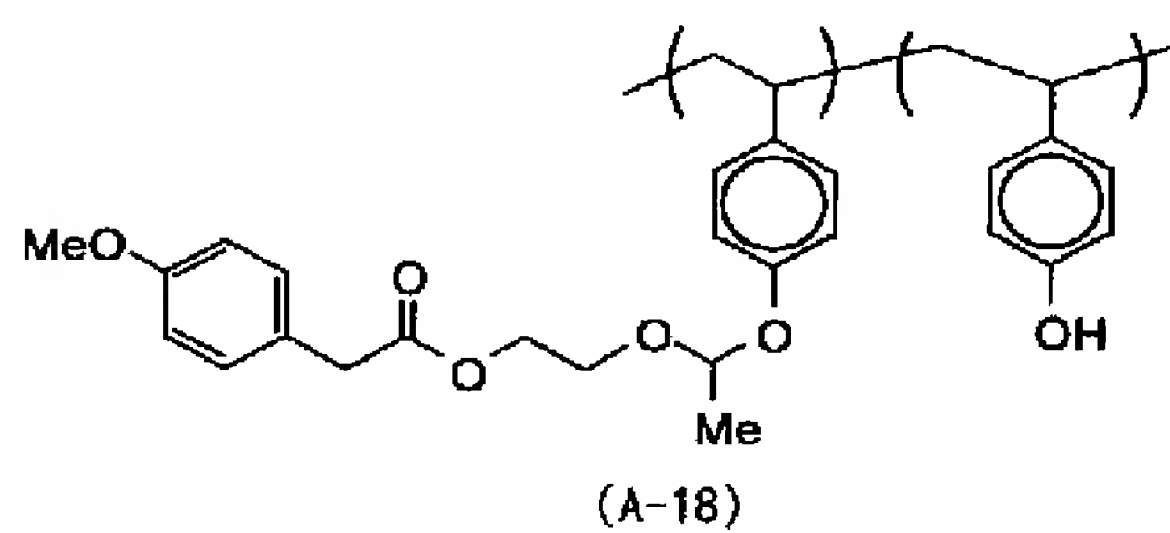
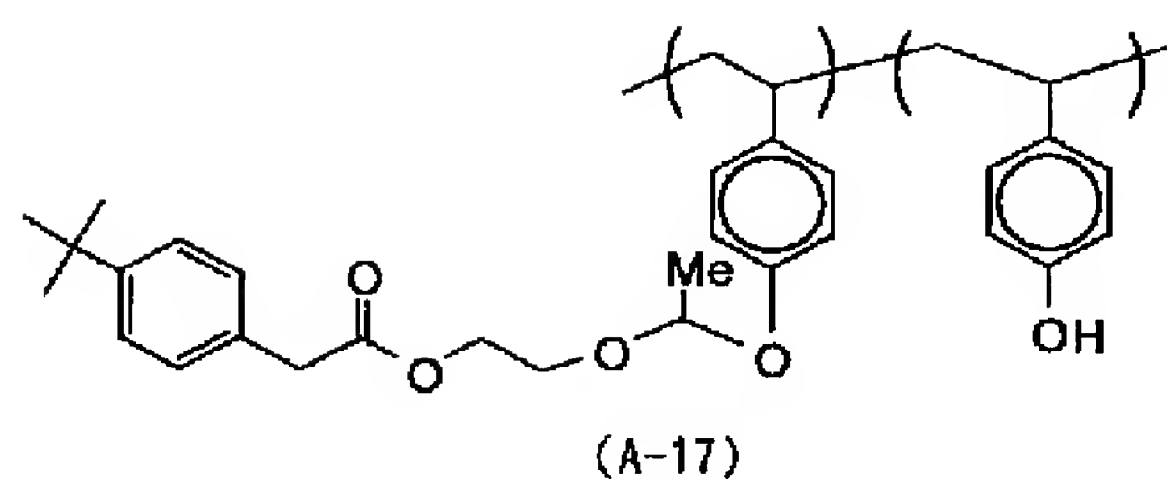
[0089]

[Formula 32]



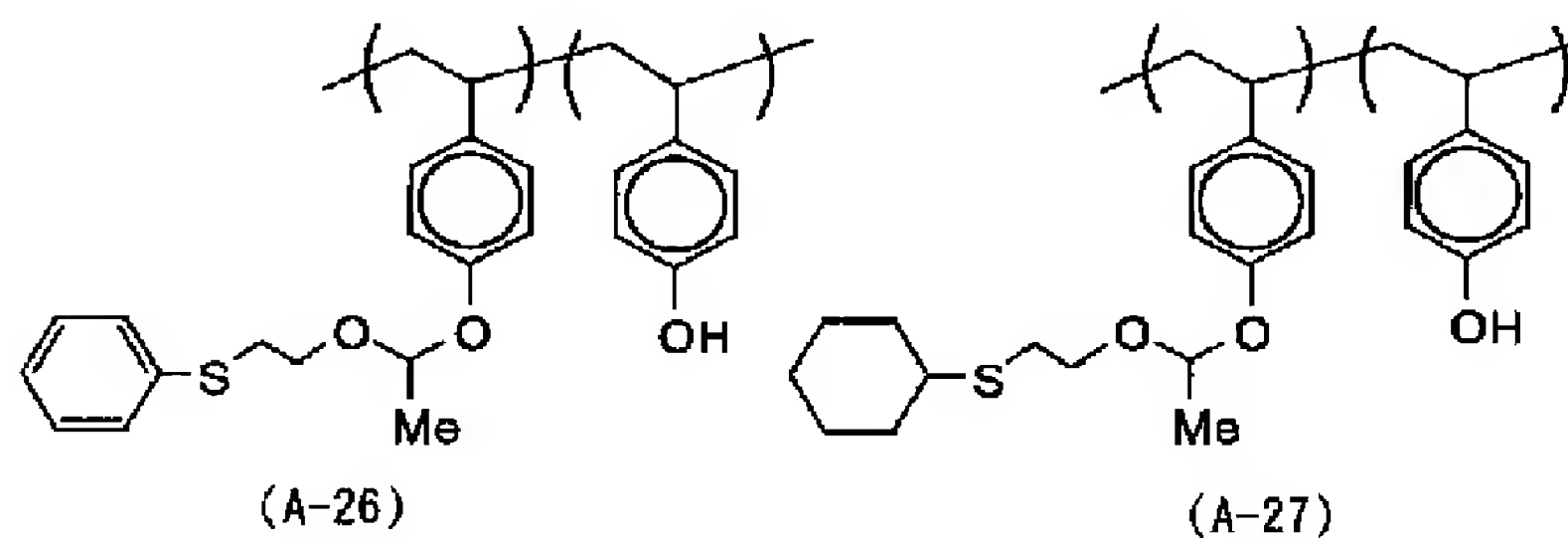
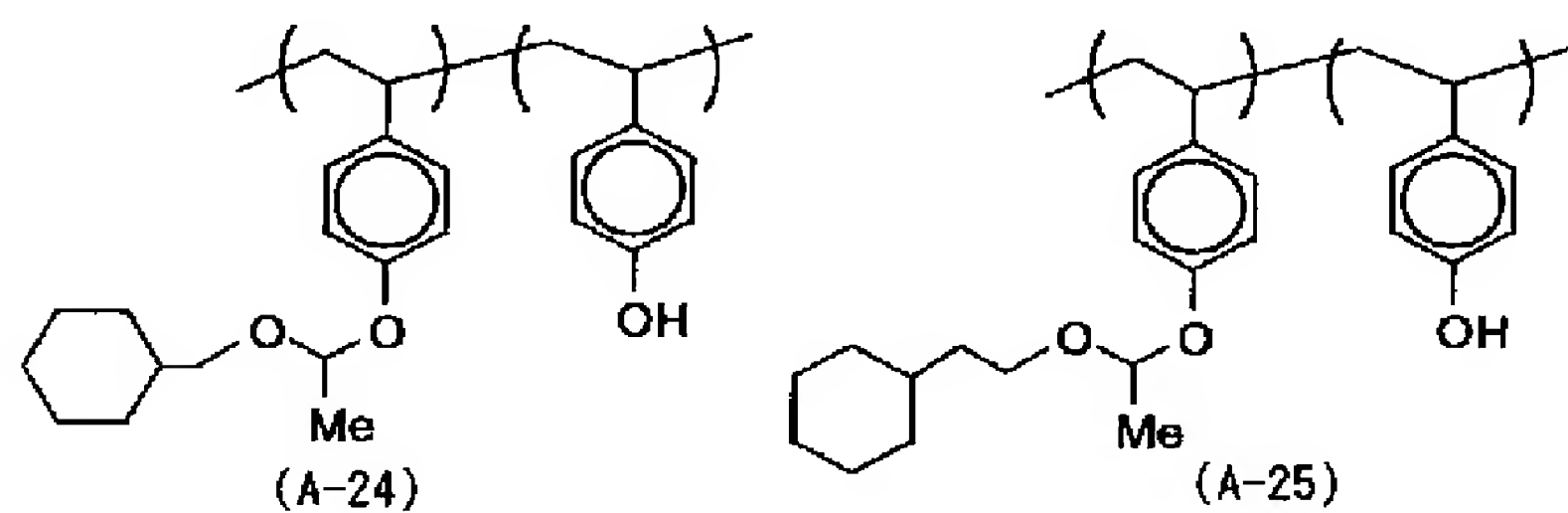
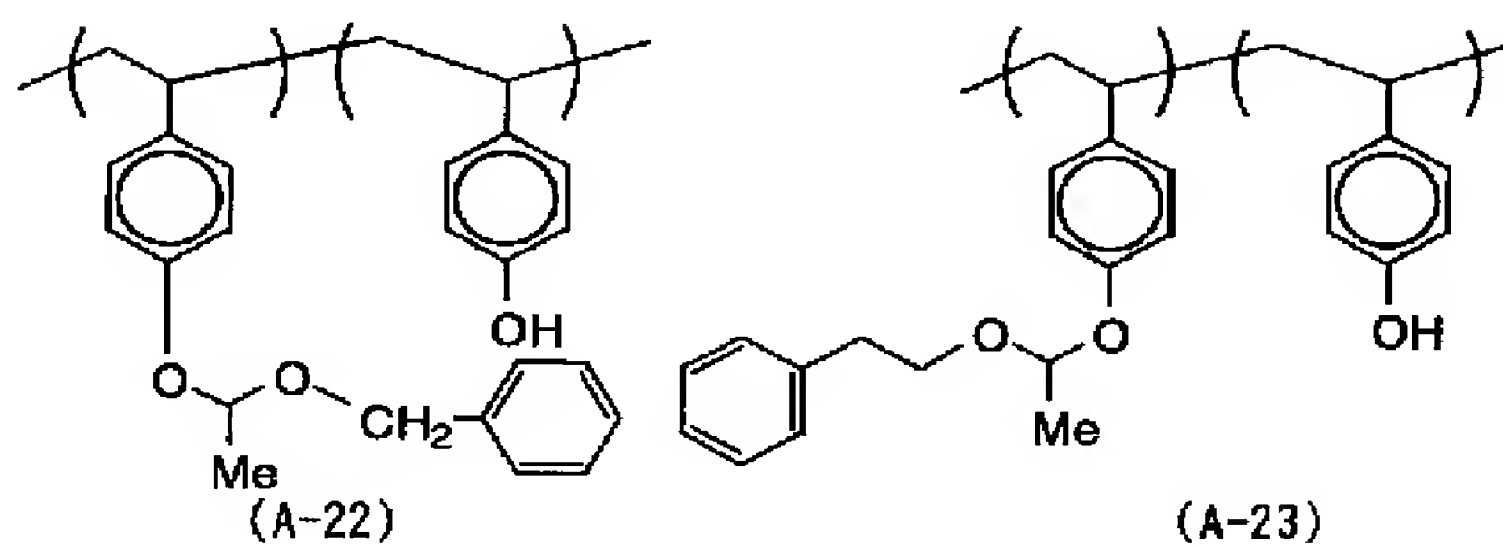
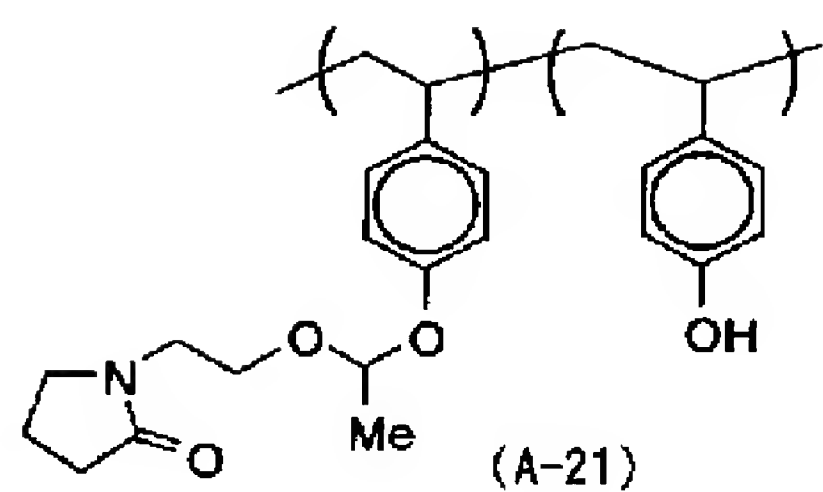
[0090]

[Formula 33]



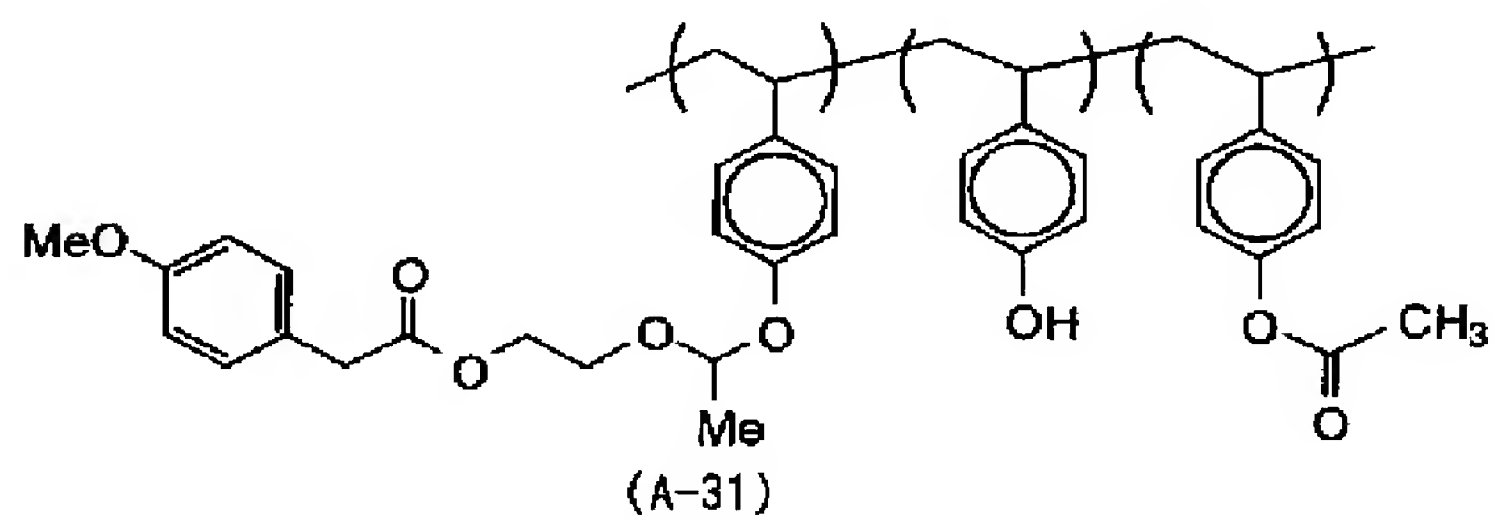
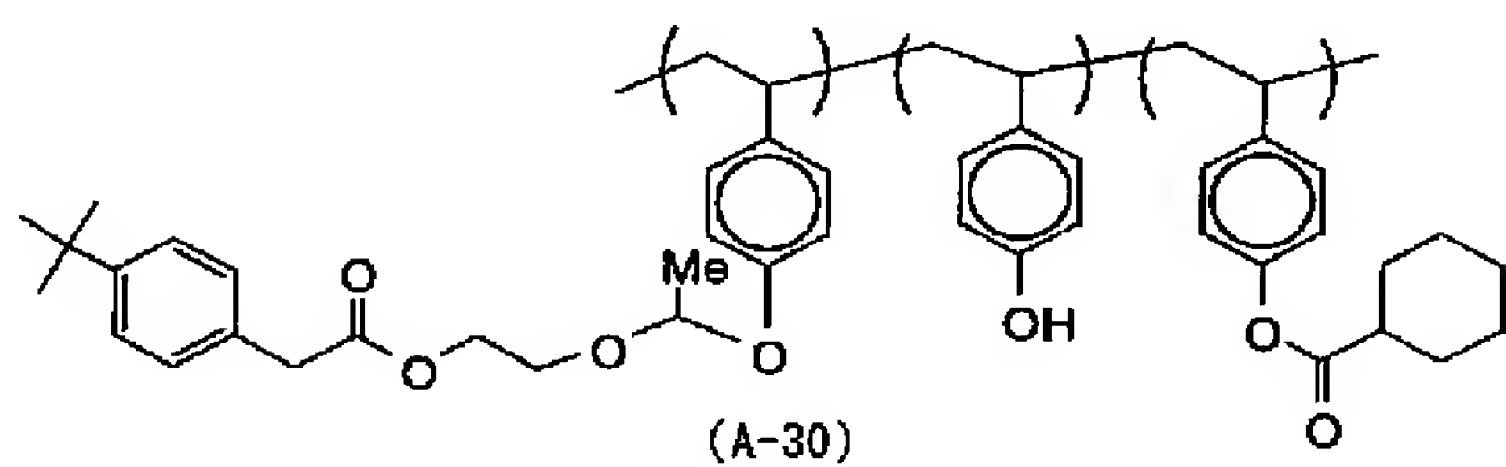
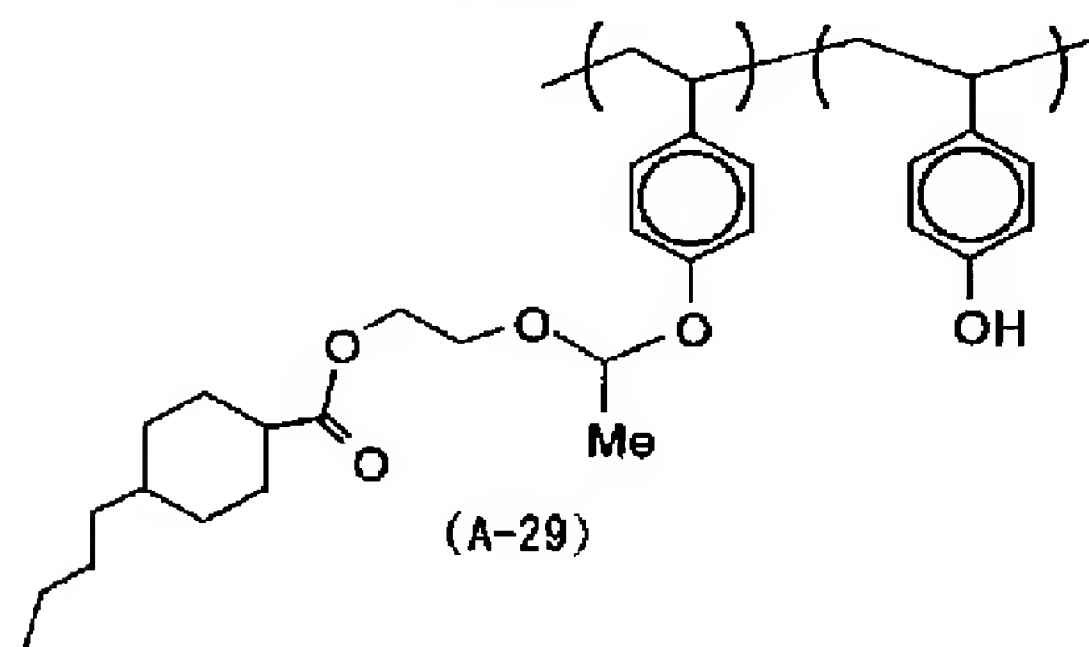
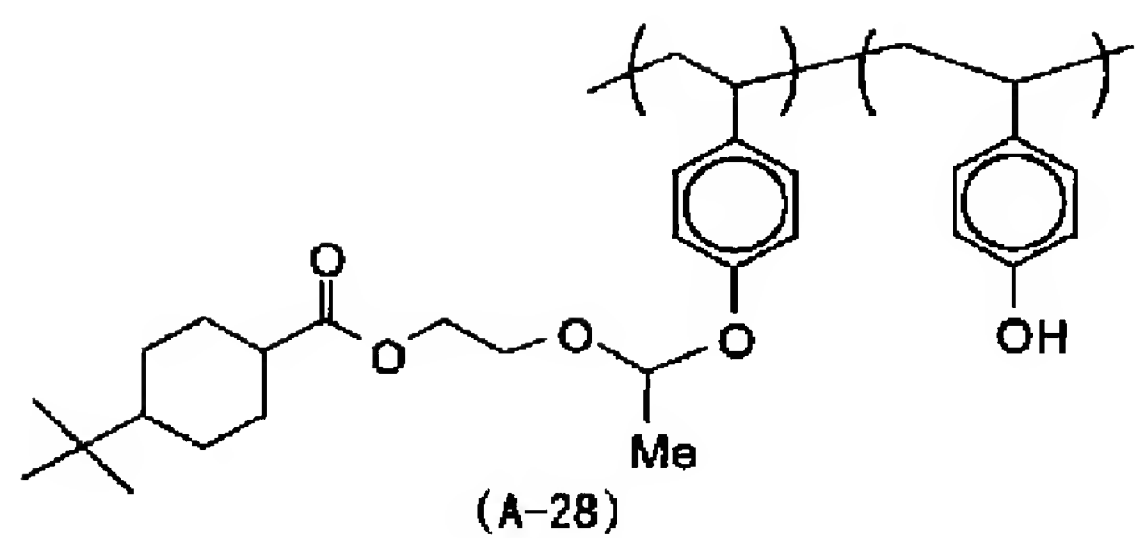
[0091]

[Formula 34]



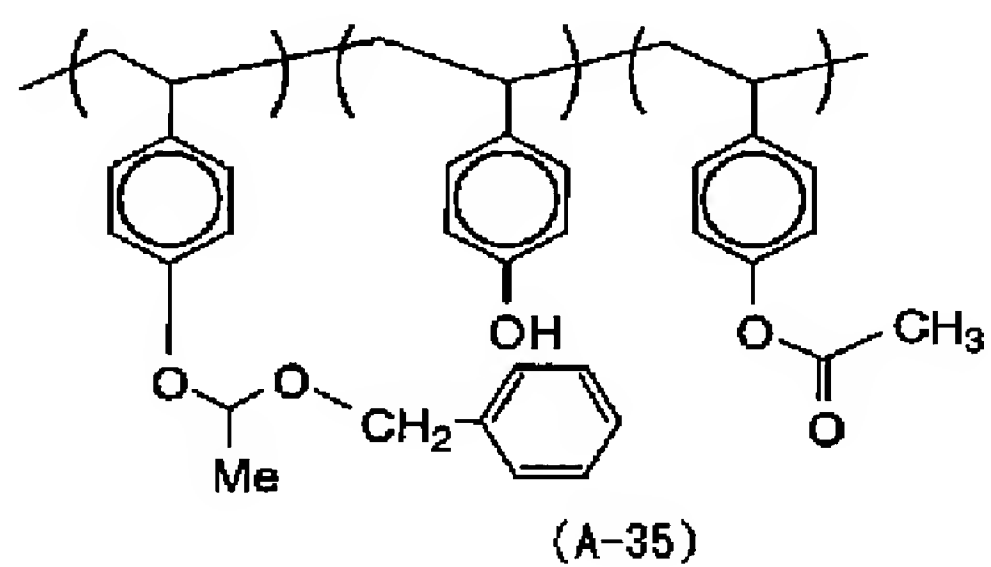
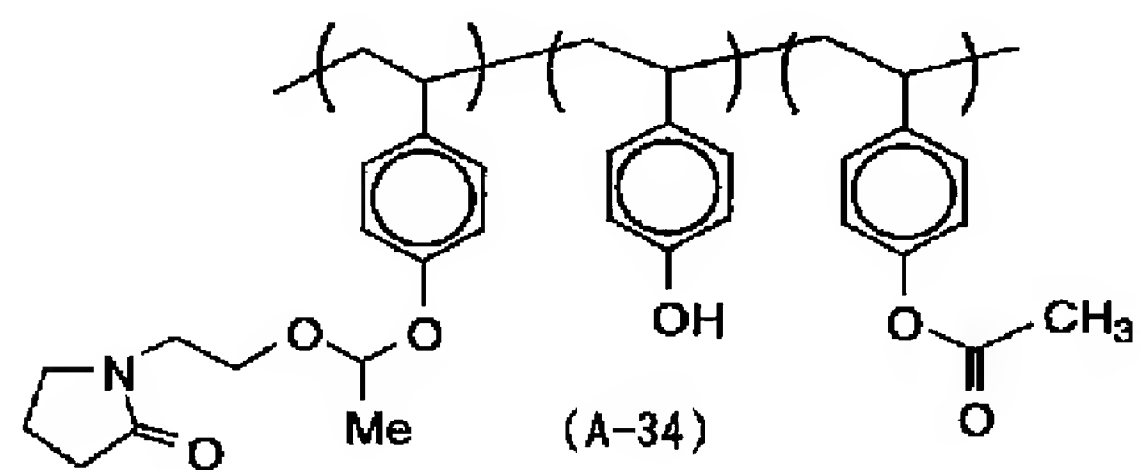
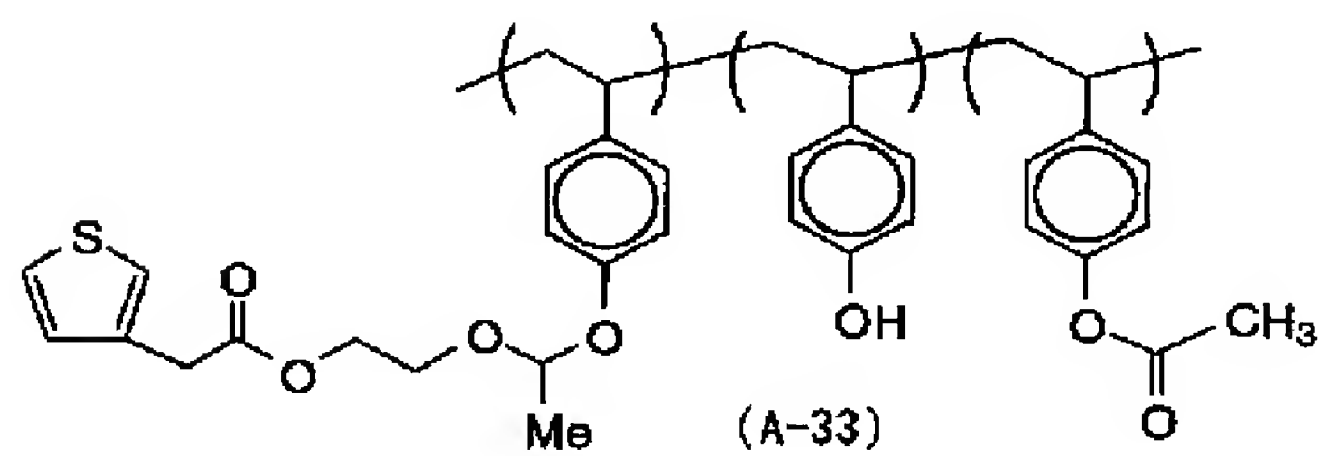
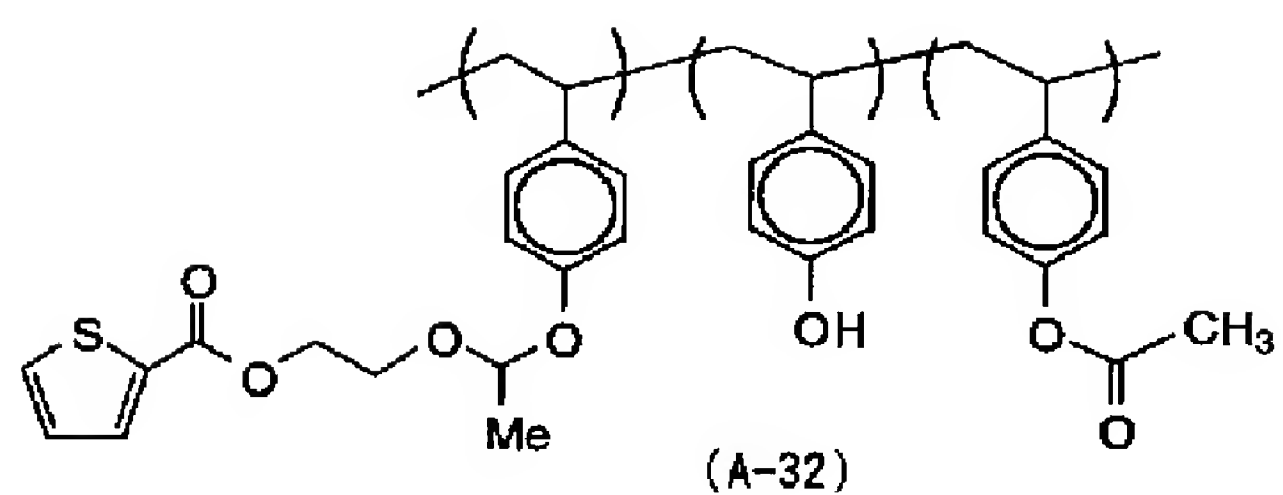
[0092]

[Formula 35]



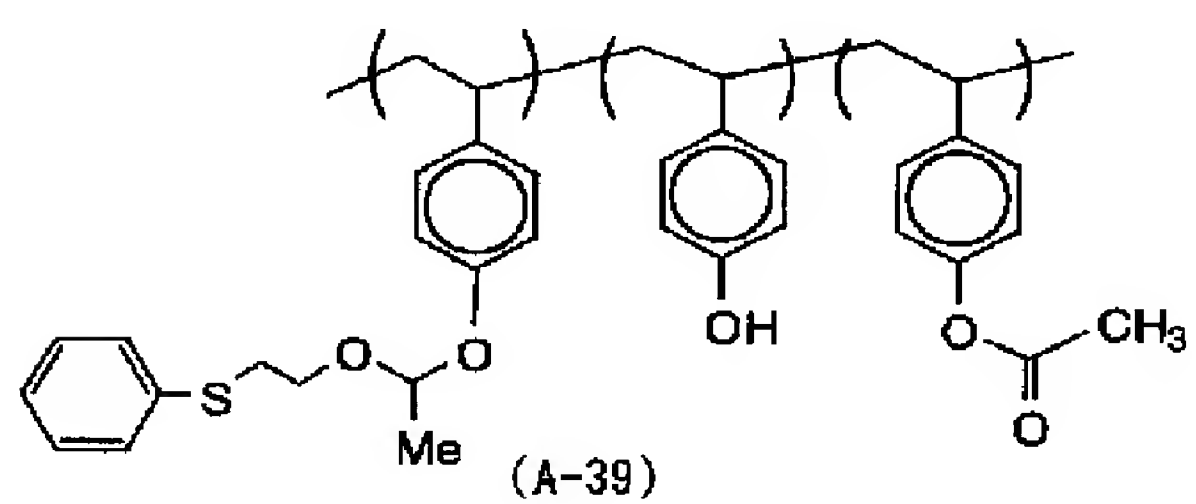
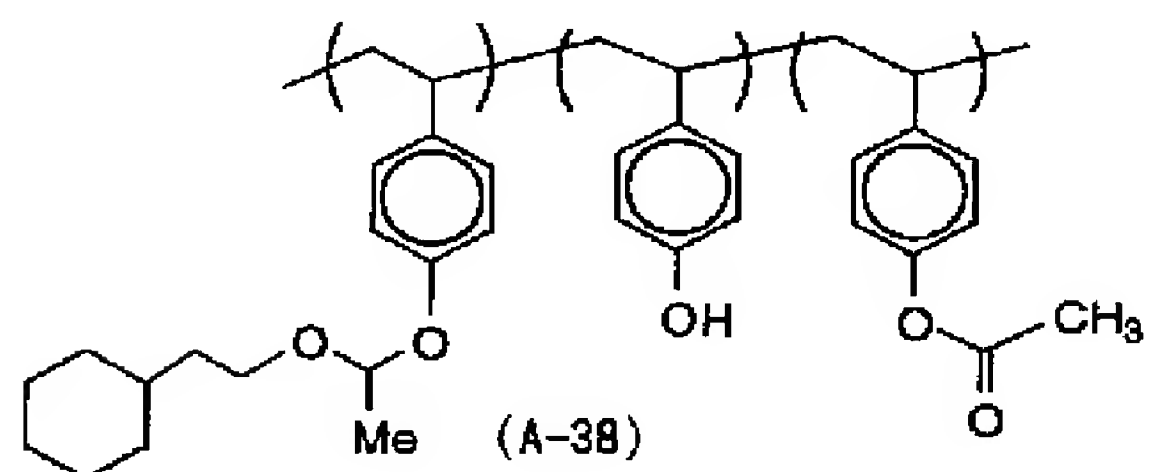
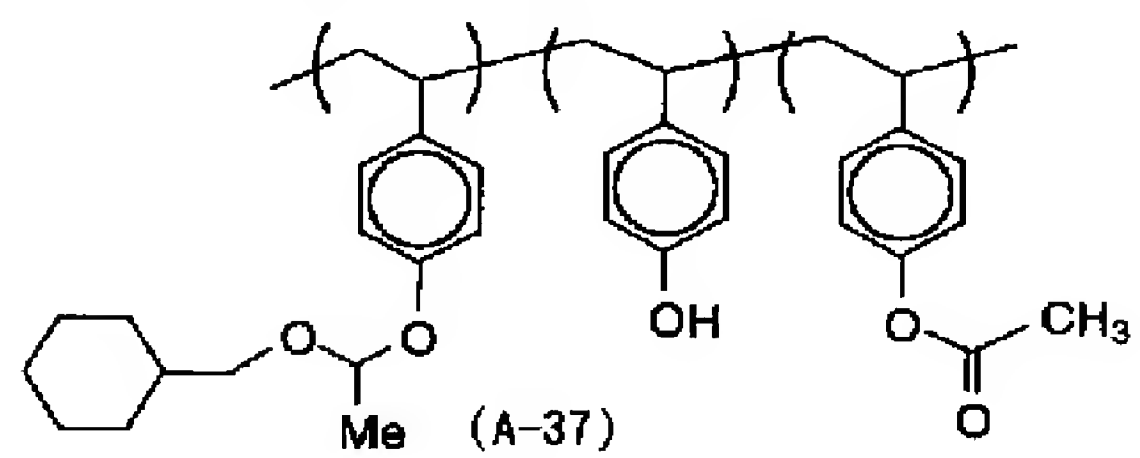
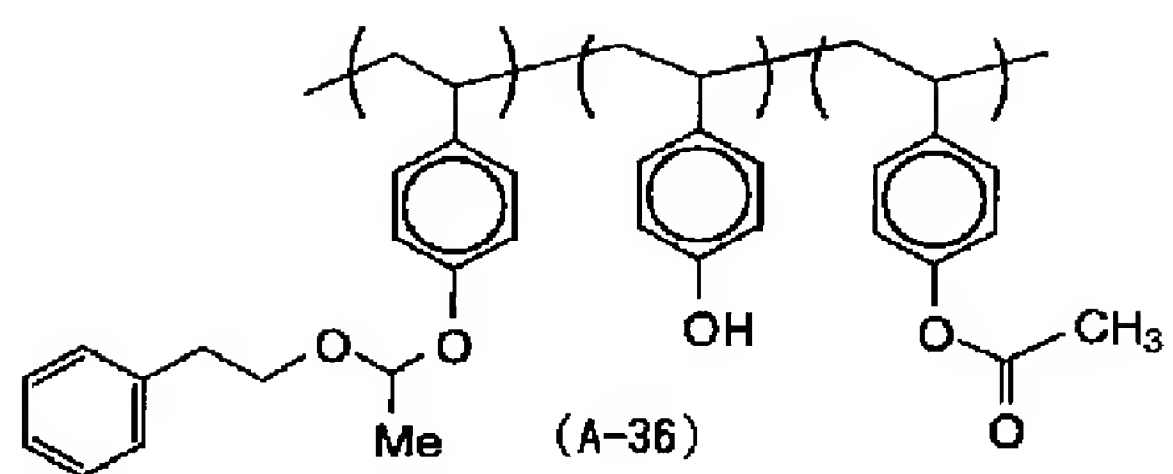
[0093]

[Formula 36]



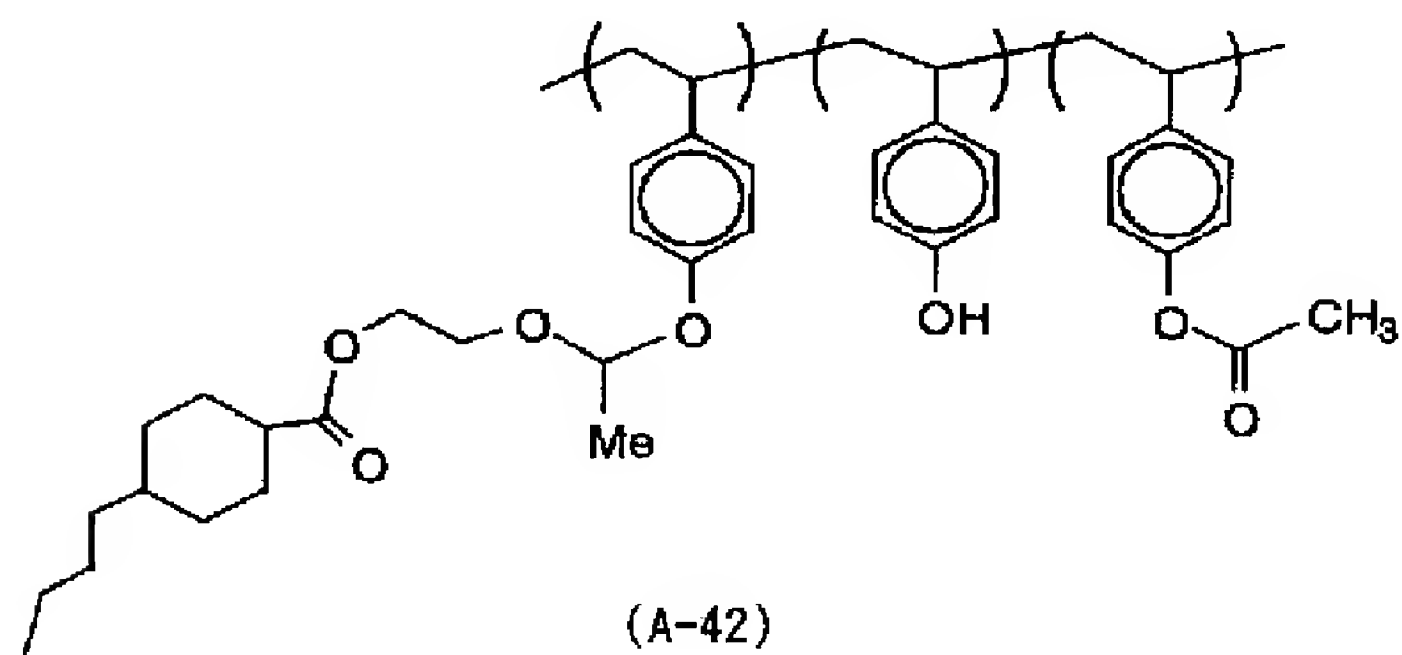
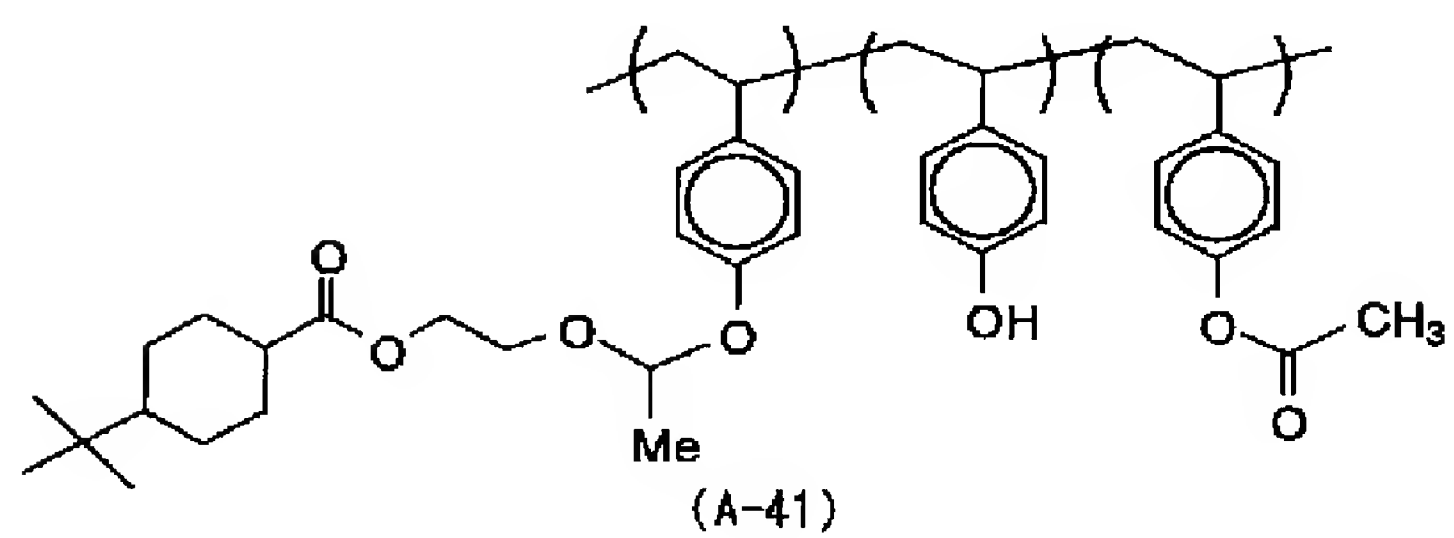
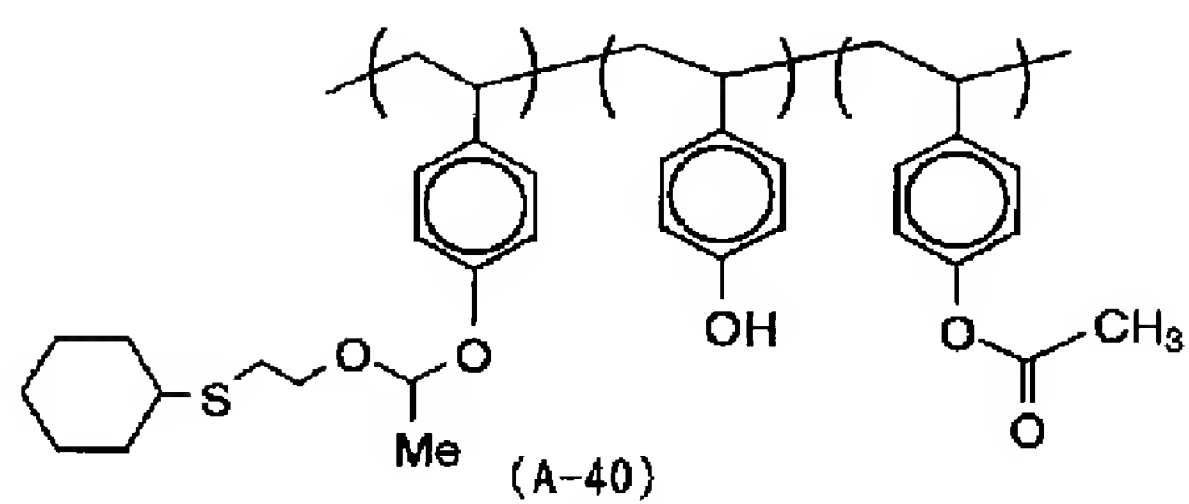
[0094]

[Formula 37]



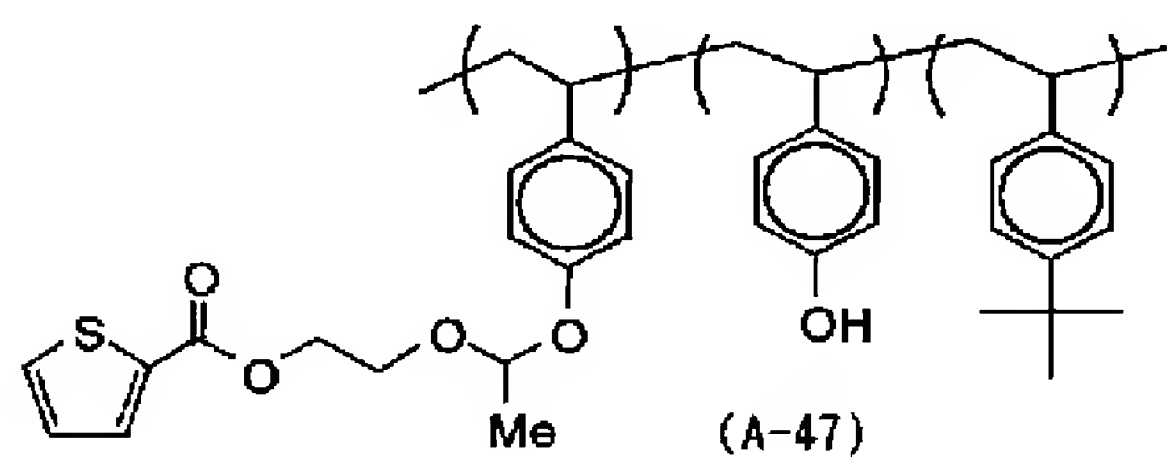
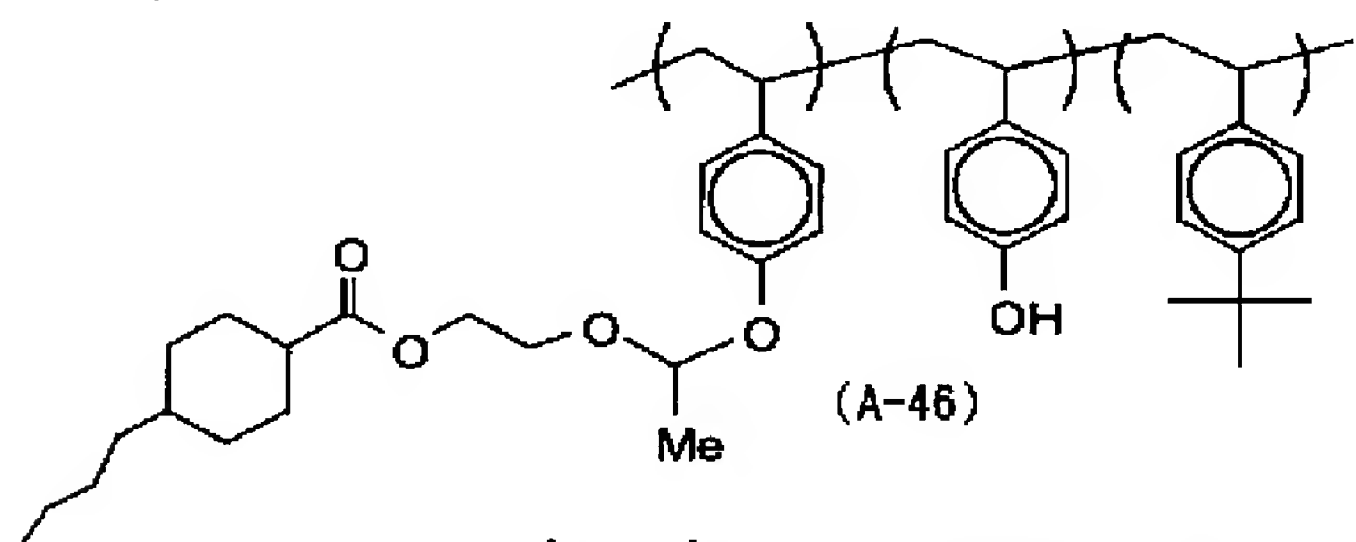
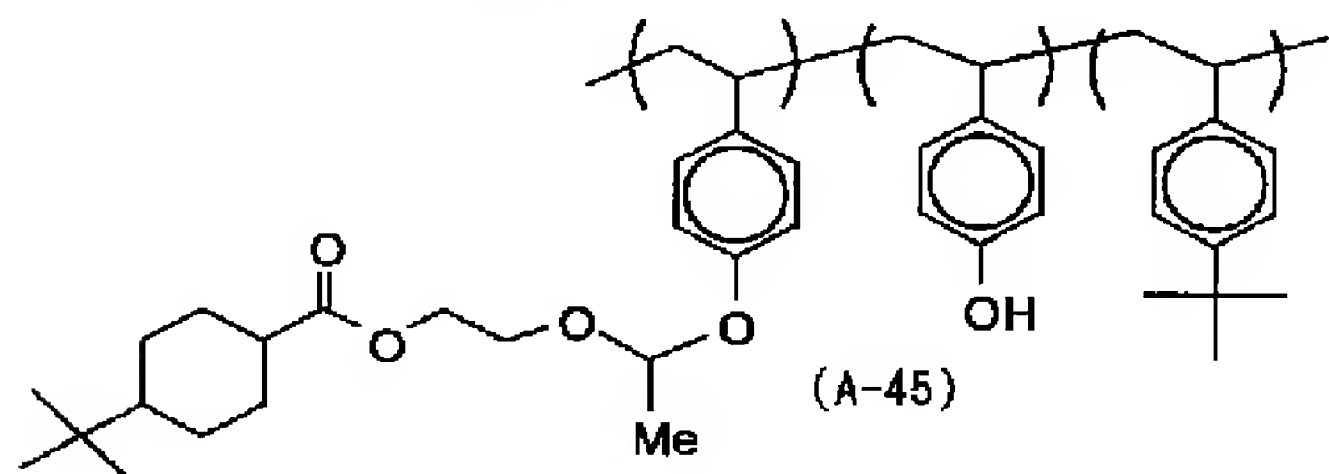
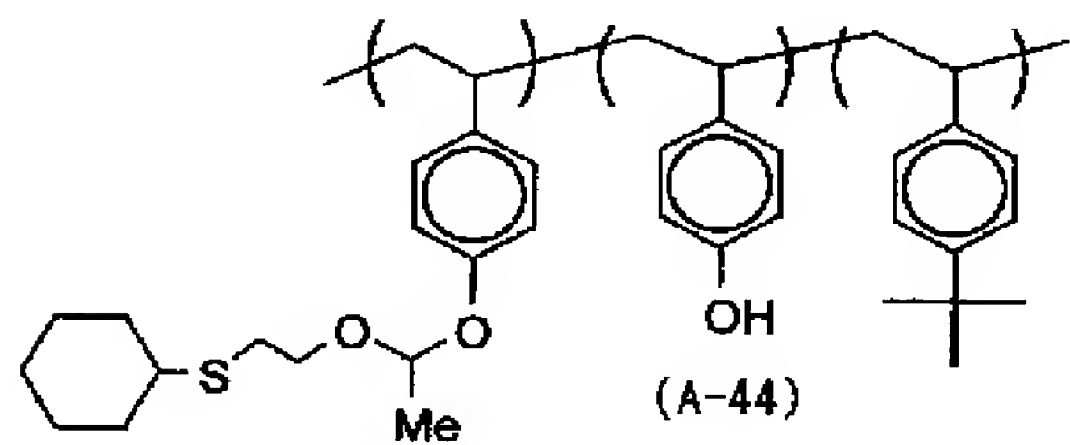
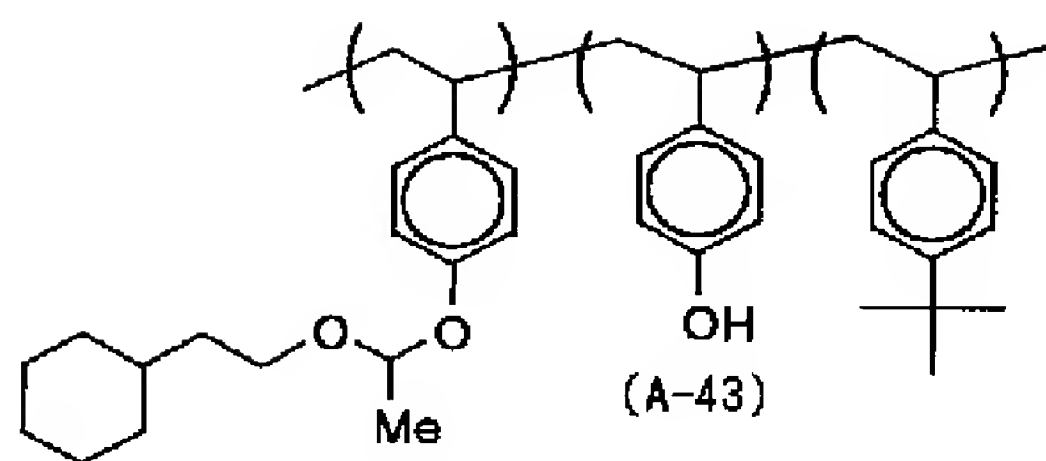
[0095]

[Formula 38]



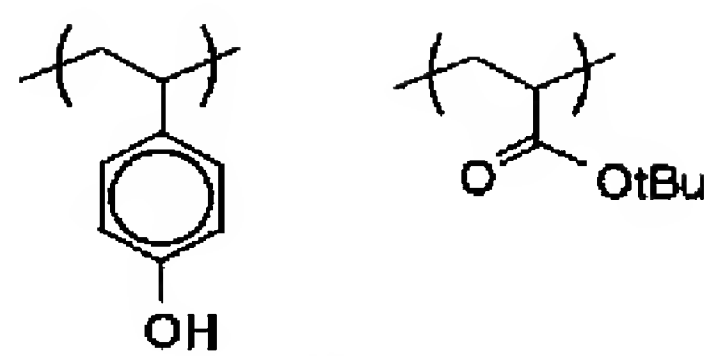
[0096]

[Formula 39]

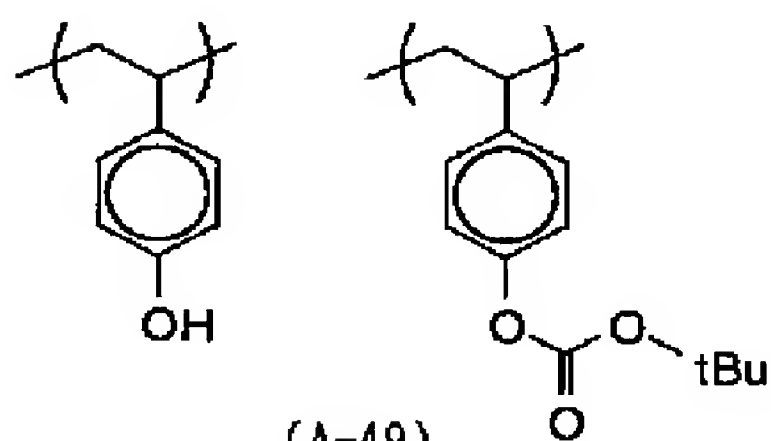


[0097]

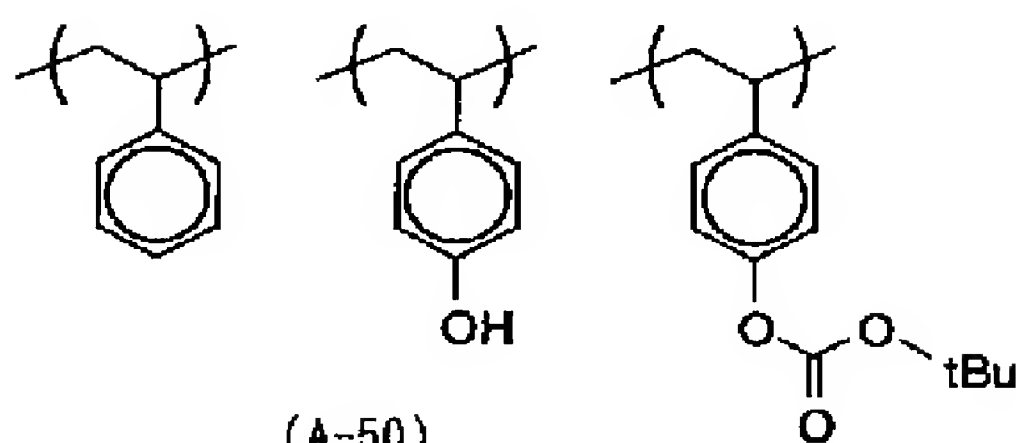
[Formula 40]



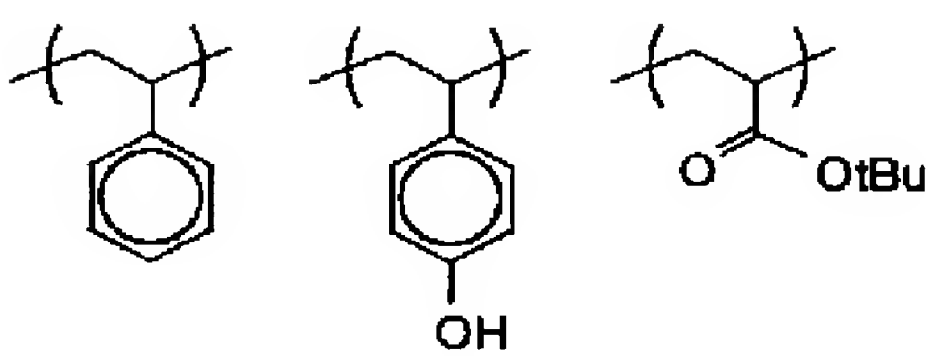
(A-48)



(A-49)



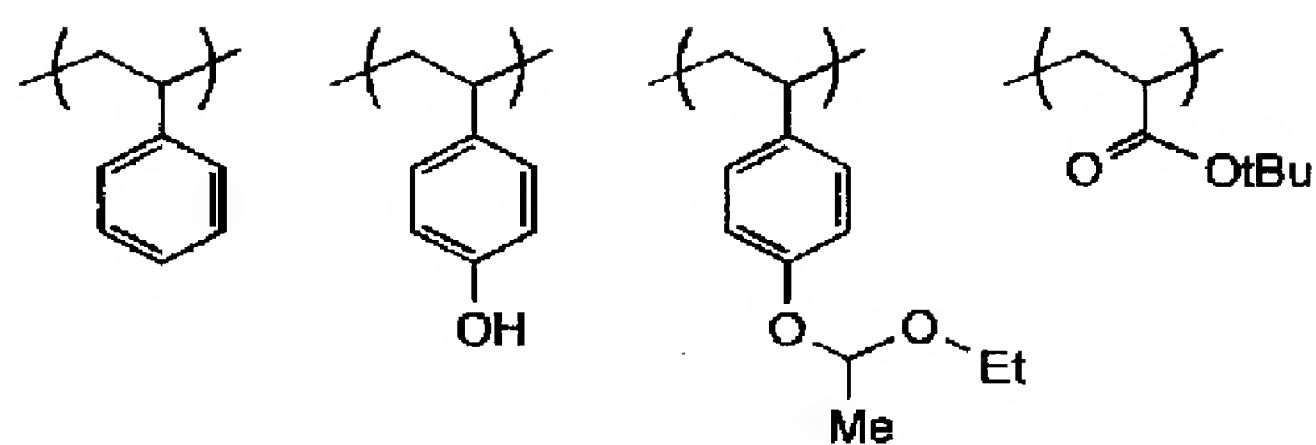
(A-50)



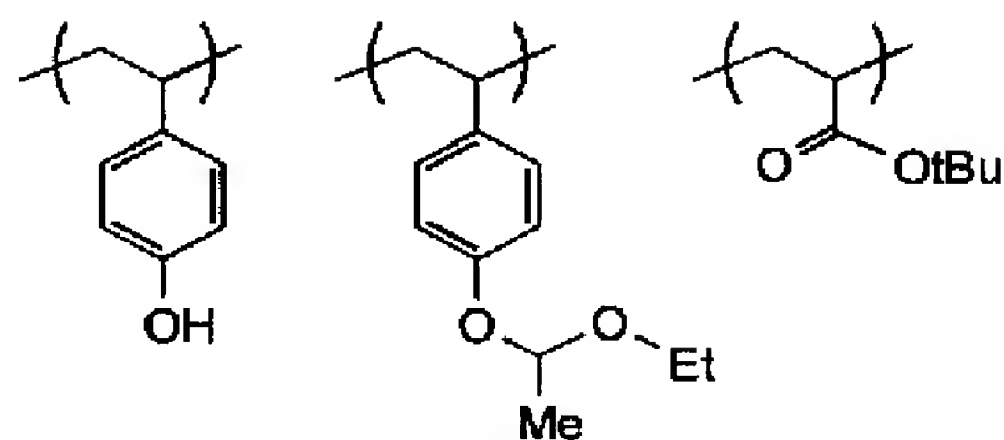
(A-51)

[0098]

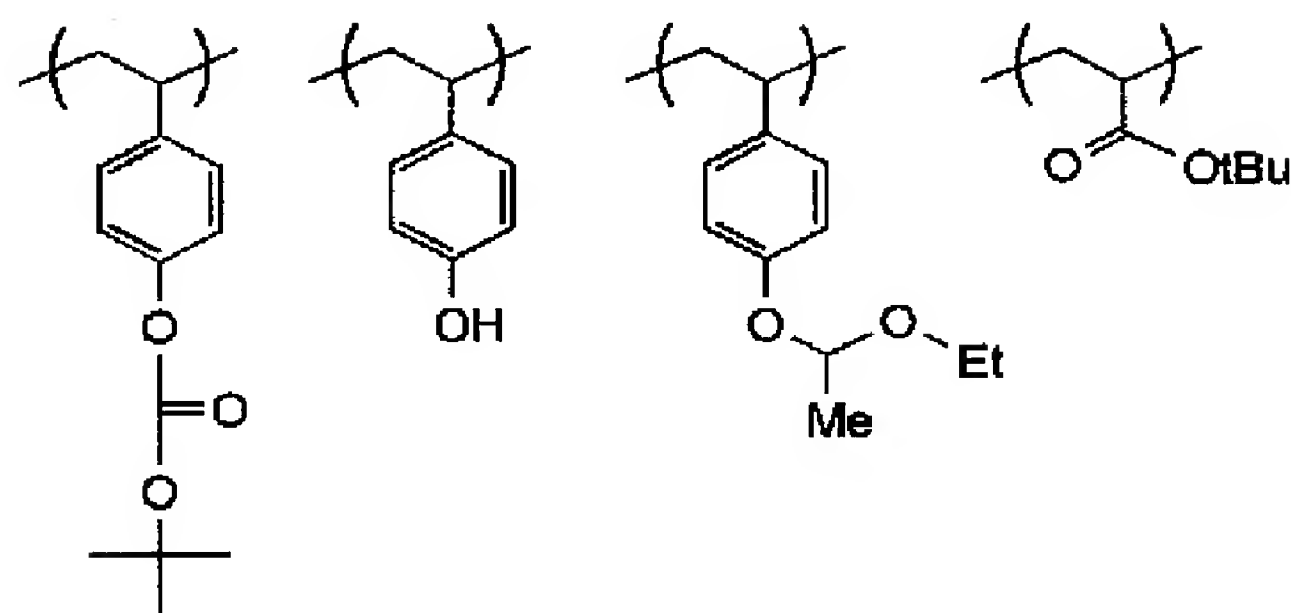
[Formula 41]



(A-52)



(A-53)



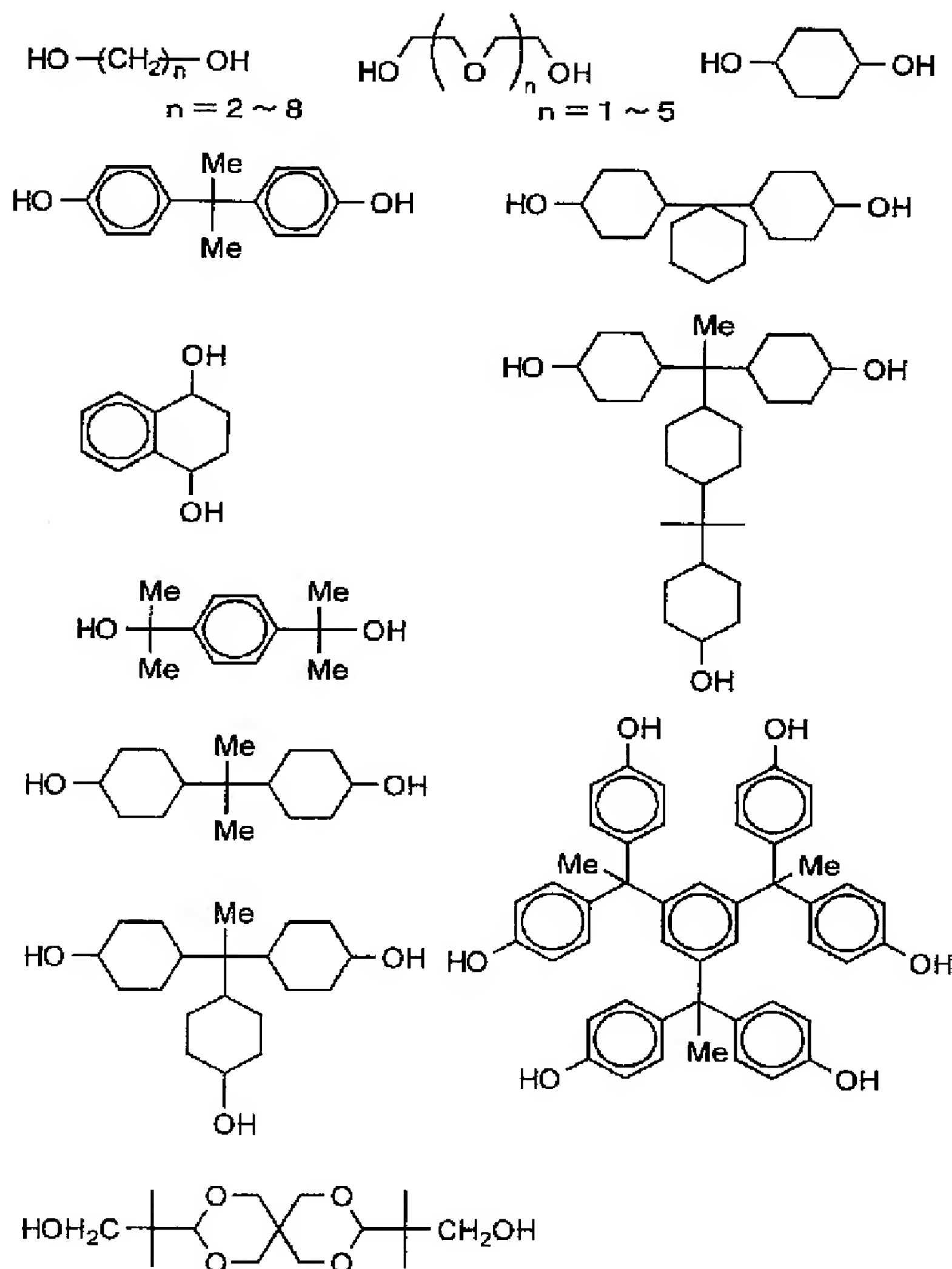
(A-54)

[0099] In the above-mentioned example, as for a methyl group and Et, an ethyl group and nBu express n-butyl group, iso-Bu expresses an isobutyl group, and, in Me, tBu expresses t-butyl group.

[0100] When using an acetal group as an acidolysis nature group, the bridge construction part which adds a polyhydroxy compound in a synthetic stage and connects polymer backbone with a polyfunctional acetal group for alkali dissolution speed regulation and the improvement in heat-resistant may be introduced. the addition of a polyhydroxy compound receives the quantity of the hydroxyl group of resin — 0.01–5–mol% — it is 0.05–4–mol% still more preferably. As a polyhydroxy compound, a thing with a phenolic hydroxyl group or 2–6 alcoholic hydroxyl groups is raised, the number of hydroxyl groups is 2–4 preferably, and the number of hydroxyl groups is [2 or] three still more preferably. Although the example of a polyhydroxy compound is shown below, it is not limited to this.

[0101]

[Formula 42]



[0102](A) As for the weight average molecular weight (Mw) of the resin which has a basis which may be decomposed from acid, it is preferred that it is the range of 2,000–300,000. By less than 2,000, if film decrease is large and 300,000 is exceeded by development of an unexposed part, the dissolution rate to the alkali of resin itself will become slow, and sensitivity will fall. Here, weight average molecular weight has a polystyrene reduced property of gel permeation chromatography, and is defined.

[0103]Two or more kinds may use the resin which has a basis which may be decomposed by the (A) ingredient of the positive resist composition of this invention, i.e., acid, mixing. (A) The amount of the ingredient used is 60 to 98 % of the weight preferably 40 to 99% of the weight on the basis of the solid content of the constituent of this invention.

[0104][4]The with a molecular weight of 3000 or less compound in which it decomposes by operation of acid and the solubility to an alkali developing solution increases ((F) ingredient)

(F) An ingredient is an ingredient blended if needed. (F) 3000 or less molecular weight in which an ingredient has a basis which may be decomposed with acid and solubility in inside of an alkali developing solution increases by operation of acid — desirable — 200–2,000 — it is a low molecular weight compound of 300–1,500 still more preferably. This (F) ingredient is functioning as a lysis inhibition agent to an alkali developing solution of a non-exposed area. In the following statements, an “acidolysis nature lysis inhibition

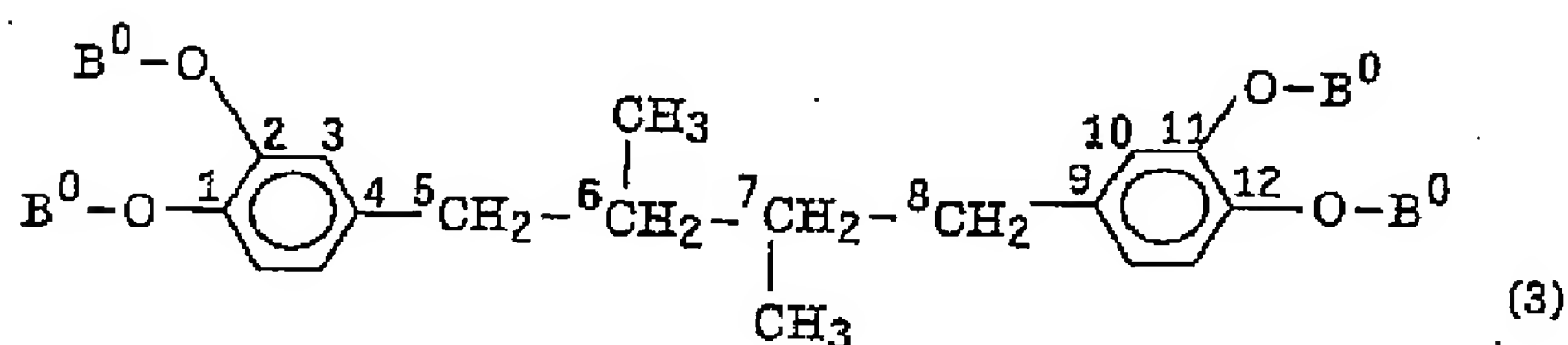
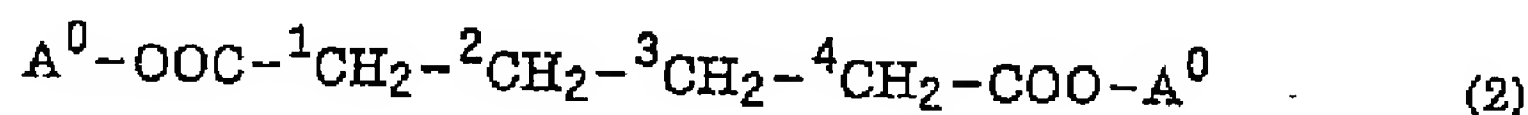
compound" is synonymous with the (F) ingredient.

[0105]In a position which has at least two bases which may be decomposed from acid into the structure, and distance between these acidolysis nature groups left most, the desirable (F) ingredient, i.e., a desirable acidolysis nature lysis inhibition compound, is a compound which goes via at least eight joint atoms except an acidolysis nature group. a more desirable acidolysis nature lysis inhibition compound -- (b) -- in a position which has at least two bases which may be decomposed from acid into the structure, and distance between these acidolysis nature groups left most, Preferably at least ten joint atoms except an acidolysis nature group At least 11 pieces, In a position which has a compound via which it goes at least 12 pieces preferably, and at least three (**) acidolysis nature groups, and distance between these acidolysis nature groups left most, They are at least nine pieces and a compound via which it goes at least 11 pieces still more preferably at least ten pieces preferably about a joint atom except an acidolysis nature group. The number of 50 maximums of the above-mentioned joint atom is 30 more preferably.

[0106]If separated [beyond fixed distance that has this acidolysis nature group mutually] when an acidolysis nature lysis inhibition compound has preferably three or more acidolysis nature groups [four or more], and when it has two acidolysis nature groups, lysis inhibition nature to alkalis soluble resin will improve remarkably. Distance between acidolysis nature groups is shown by course joint atomic number excluding an acidolysis nature group. For example, in the case of the following compound (1) and (2), distance between acidolysis nature groups is four joint atoms respectively, and is 12 joint atoms with a compound (3).

[0107]

[Formula 43]



酸分解性基: $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

[0108]Although the acidolysis nature lysis inhibition compound may have two or more acidolysis nature groups on the one benzene ring, it is a compound which comprises preferably a skeleton which has one acidolysis nature group on the one benzene ring.

[0109]As a basis containing the basis which may be decomposed with acid, i.e., $-\text{COO}-\text{A}^0$, and a $-\text{O}-\text{B}^0$ group, the basis shown by $-\text{R}^0\text{-COO}-\text{A}^0$ or $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ is mentioned. A^0 shows $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, or a $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ group here. B^0 shows A^0 or a $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ group. R^{01} , R^{02} , R^{03} , R^{04} , and R^{05} are the same or different, a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, or an aryl group is shown, and R^{06} shows an alkyl group or an aryl group. However, at least two of $\text{R}^{01} - \text{R}^{03}$ are bases

other than a hydrogen atom, and two bases in $R^{01} - R^{03}$ and $R^{04} - R^{06}$ may join together, and they may form a ring. R^0 shows the aliphatic series or the aromatic hydrocarbon group more than divalent [which may have a substituent], and $-Ar-$ shows the aromatic group more than divalent [which may have a substituent of a monocycle or many rings].

[0110]As an alkyl group here A methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, A thing of 1-4 carbon numbers like a sec-butyl group and t-butyl group is preferred, As a cycloalkyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, a cyclohexyl group, A thing of 3-10 carbon numbers like an adamantyl group is preferred, and as an alkenyl group A vinyl group, A thing of 2-4 carbon numbers like a propenyl group, an allyl group, and a butenyl group is preferred, and a thing of 6-14 carbon numbers like a phenyl group, a xylyl group, a tolyl group, a KUMENIRU group, a naphthyl group, and an anthracenyl group as an aryl group is preferred. moreover — as a substituent — a hydroxyl group and a halogen atom (fluoride, chlorine, and bromine.) Iodine, a nitro group, a cyano group, the above-mentioned alkyl group, a methoxy group, an ethoxy basis, A hydroxyethoxy basis, a propoxy group, a hydroxy propoxy group, n-butoxy group, Alkoxy groups, such as an isobutoxy group, a sec-butoxy group, and t-butoxy group, Alkoxycarbonyl groups, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group, Aralkyl groups, such as benzyl, a phenethyl group, and a cumyl group, an aralkyloxy group, A formyl group, an acetyl group, a butyryl group, benzoyl, a SHIANAMIRU group, Acyloxy groups, such as acyl groups, such as a valeryl group, and a butyryloxy group, the above-mentioned alkenyl group, Aryloxy carbonyl groups, such as aryloxy groups, such as alkenyloxy groups, such as a vinyloxy group, a propenyloxy group, an allyloxy group, and a butenyloxy group, the above-mentioned aryl group, and a phenoxy group, and a benzyloxy group, can be mentioned.

[0111]Preferably as an acidolysis nature group A silyl ether group, a cumyl ester group, An acetal group, a tetrahydropyranyl ether group, an enal ether group, an enal ester group, an alkyl ether group of the 3rd class, an alkyl ester group of the 3rd class, an alkyl carbonate group of the 3rd class, etc. can be mentioned. They are the 3rd class alkyl ester group, the 3rd class alkyl carbonate group, a cumyl ester group, and a tetrahydropyranyl ether group preferably.

[0112]Preferably an ingredient (F) JP,1-289946,A, JP,1-289947,A, JP,2-2560,A, JP,3-128959,A, JP,3-158855,A, JP,3-179353,A, JP,3-191351,A, JP,3-200251,A, JP,3-200252,A, JP,3-200253,A, JP,3-200254,A, JP,3-200255,A, JP,3-259149,A, JP,3-279958,A, JP,3-279959,A, JP,4-1650,A, JP,4-1651,A, JP,4-11260,A, JP,4-12356,A, JP,4-12357,A, Japanese Patent Application No. No. 33229 [three to], Japanese Patent Application No. No. 230790 [three to], Japanese Patent Application No. No. 320438 [three to], Japanese Patent Application No. No. 25157 [four to], Japanese Patent Application No. No. 52732 [four to], Japanese Patent Application No. No. 103215 [four to], Japanese Patent Application No. No. 104542 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107885 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107889 [four to], A compound which combined a part or all of a phenolic OH radical of a polyhydroxy compound that was written in specifications, such as 4-152195, with a basis shown above, $-R^0-COO-A^0$, or B^0 group, and was protected is included.

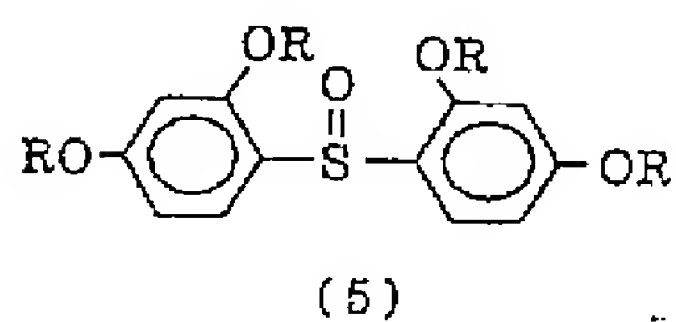
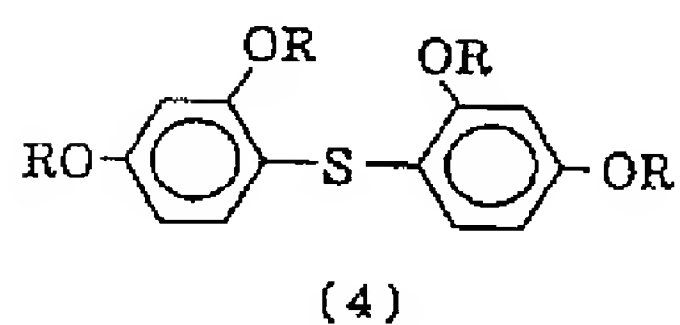
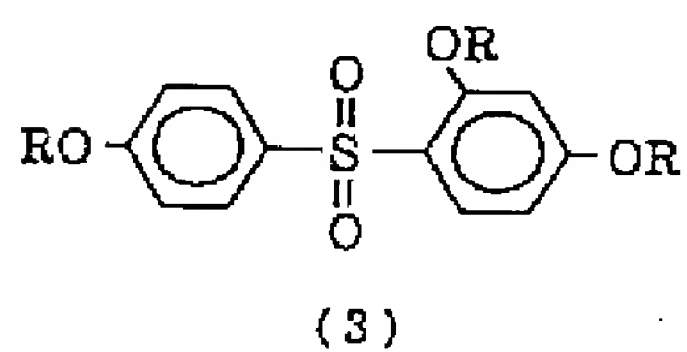
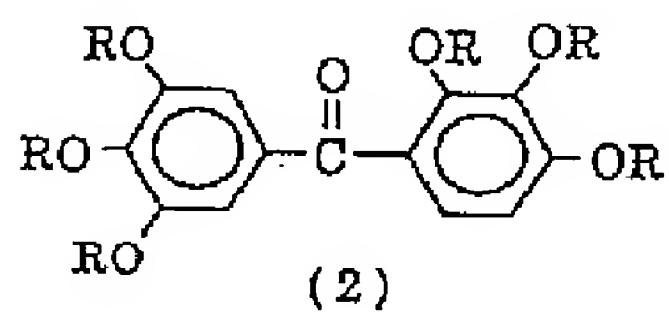
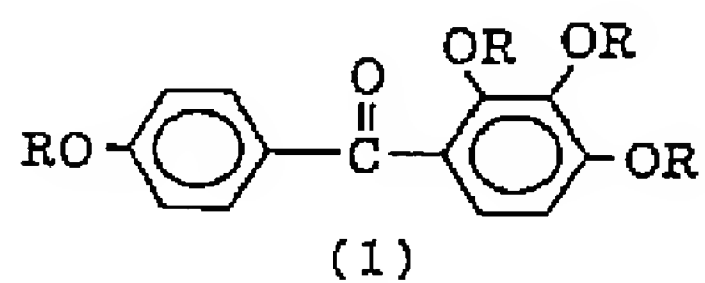
[0113]Preferably JP,1-289946,A, JP,3-128959,A, JP,3-158855,A, JP,3-179353,A, JP,3-200251,A, JP,3-200252,A, JP,3-200255,A, JP,3-259149,A, JP,3-279958,A, JP,4-1650,A, JP,4-11260,A, JP,4-12356,A, JP,4-12357,A, Japanese Patent Application No. No. 25157 [four to], A thing using Japanese Patent Application No. No. 103215 [four to], Japanese Patent Application No. No. 104542 [four to], Japanese

Patent Application No. No. 107885 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107889 [four to], and a polyhydroxy compound written in a specification of 4-152195 is mentioned.

[0114]In this invention, an example of a compound skeleton with the preferred (F) ingredient is shown below.

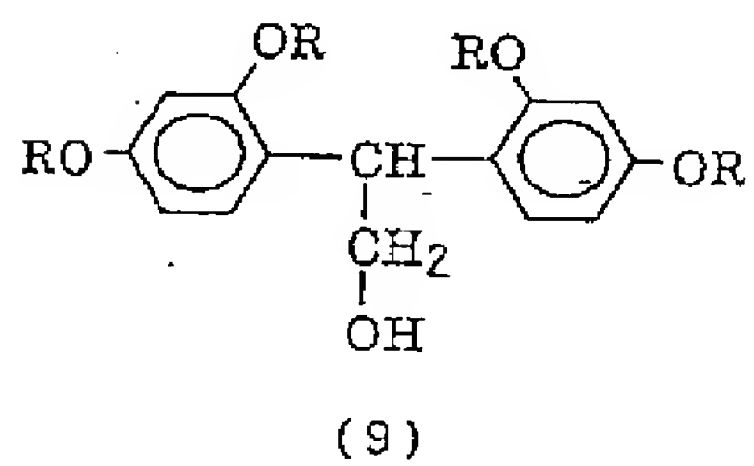
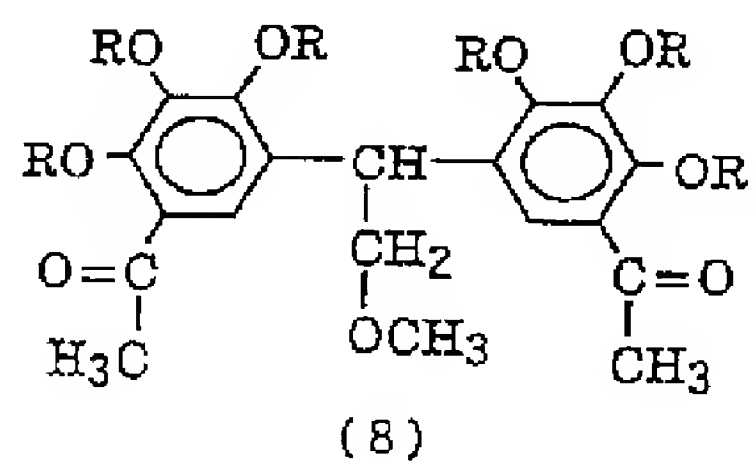
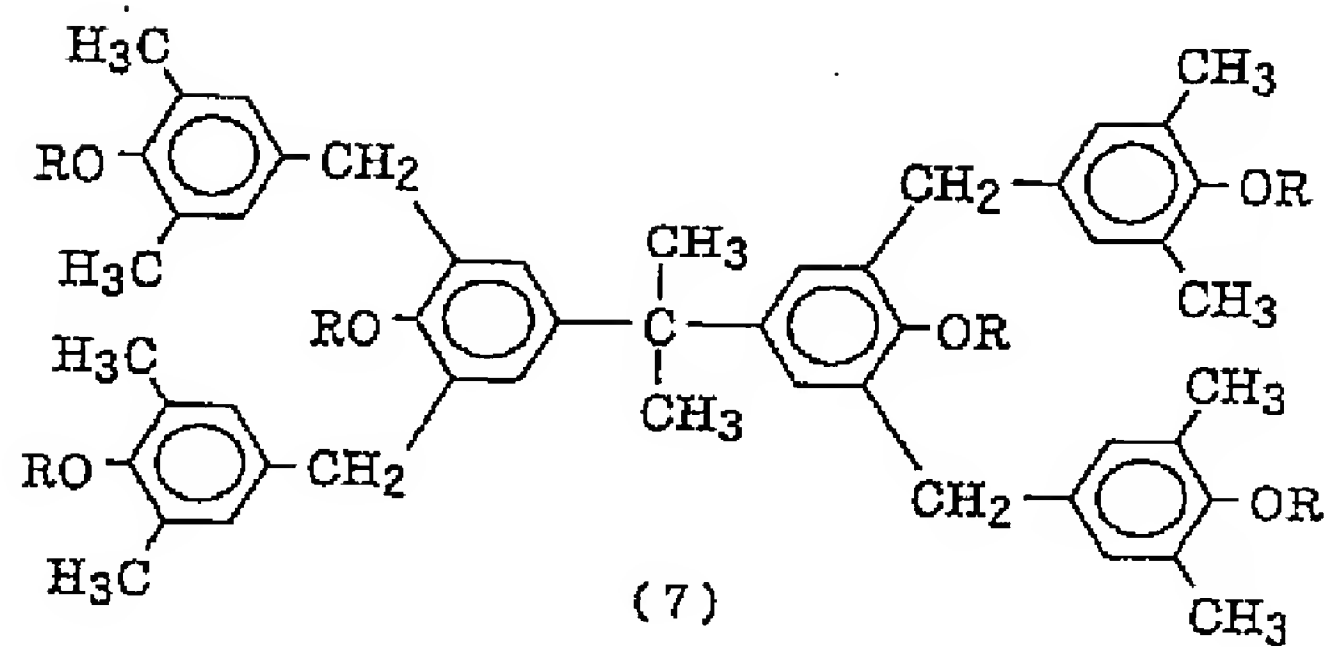
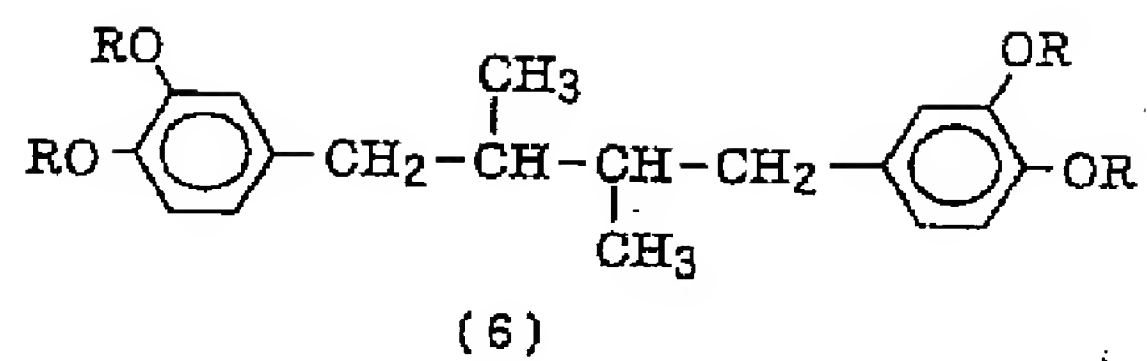
[0115]

[Formula 44]



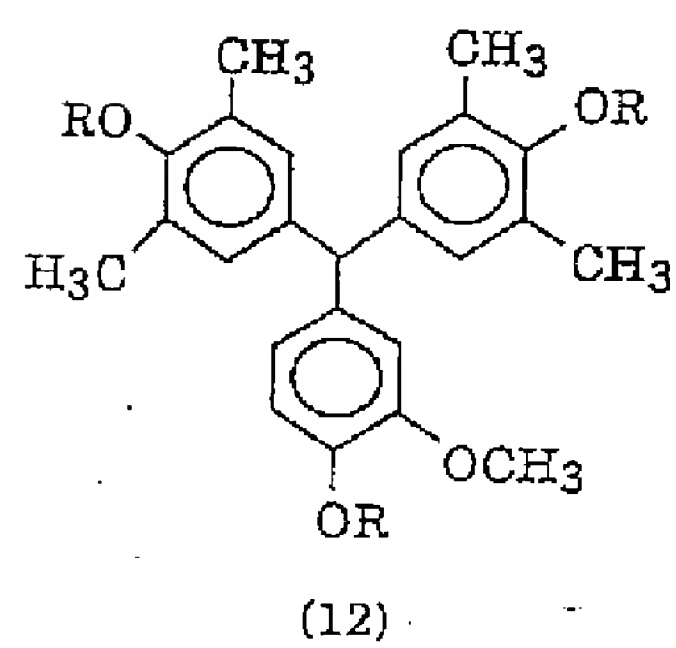
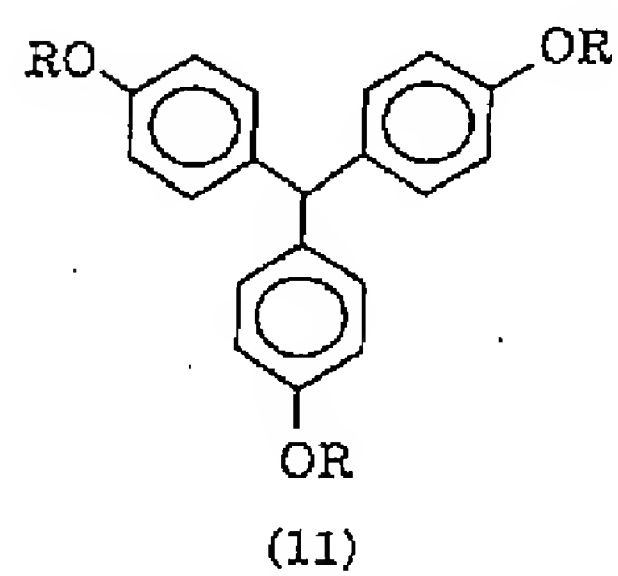
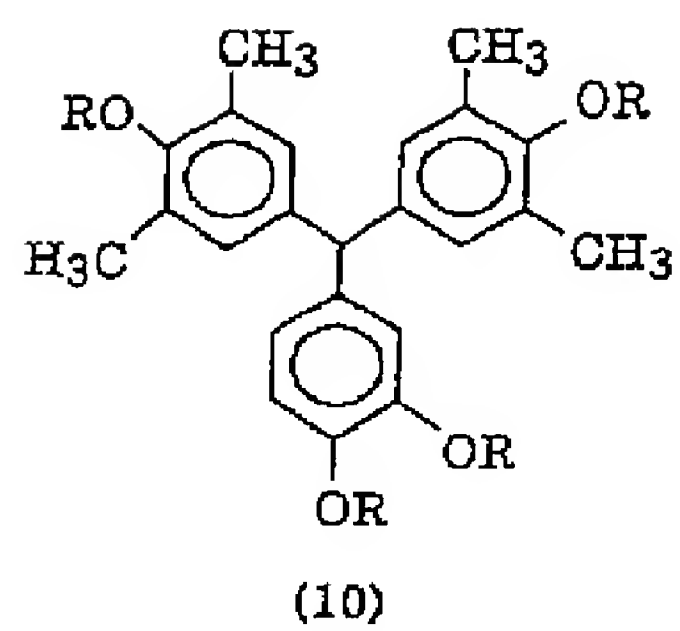
[0116]

[Formula 45]



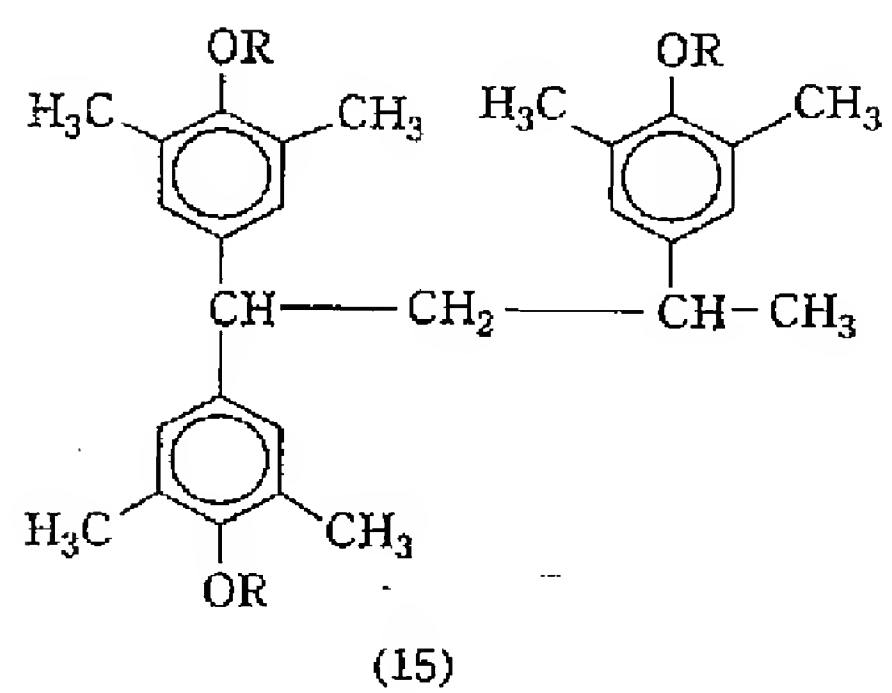
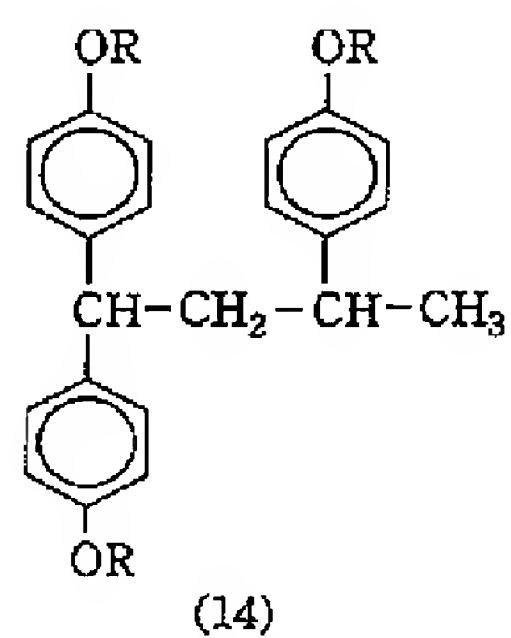
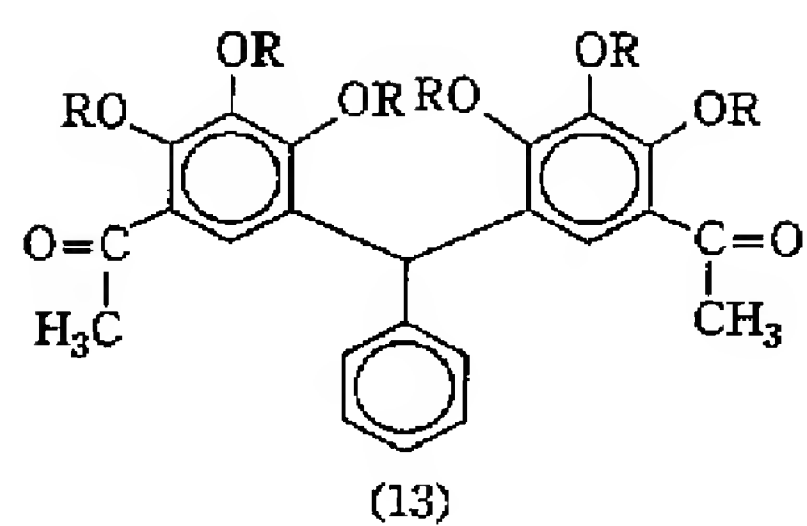
[0117]

[Formula 46]



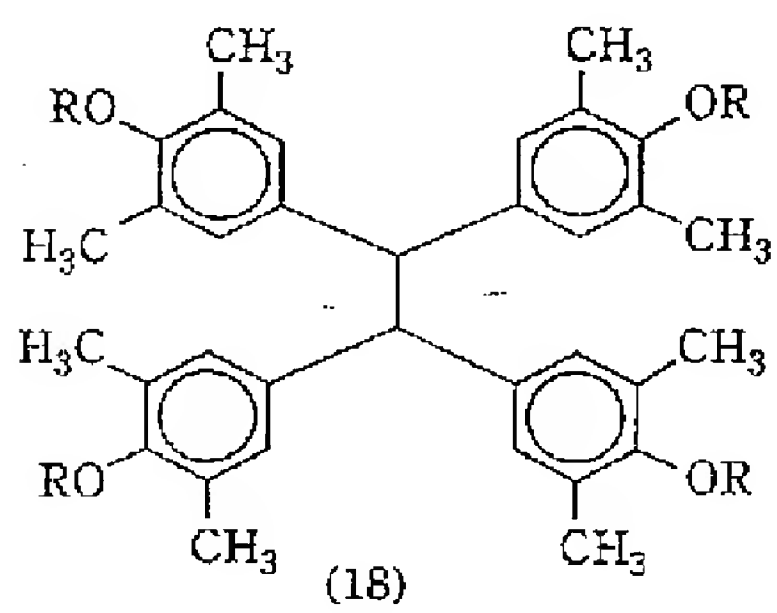
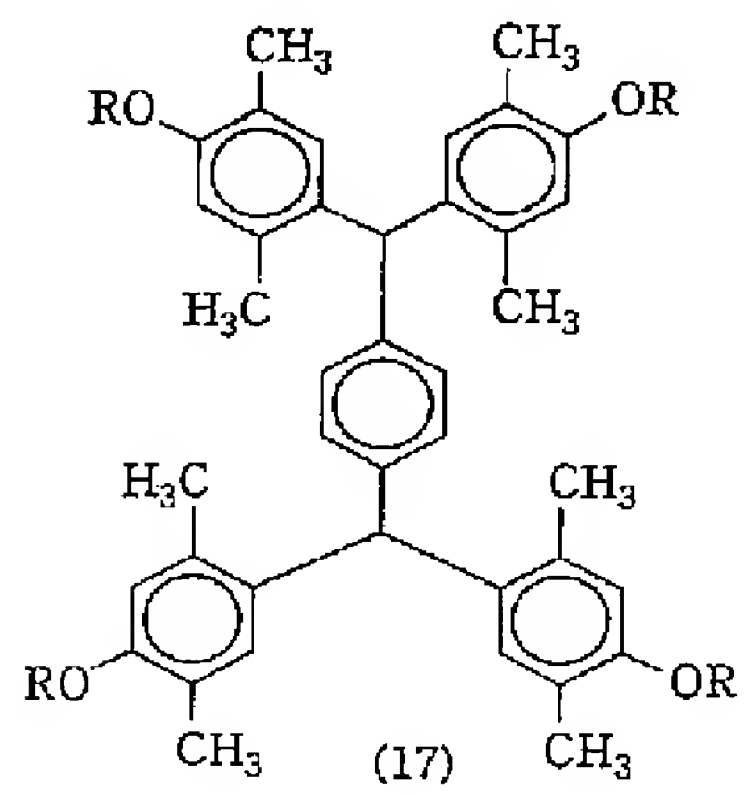
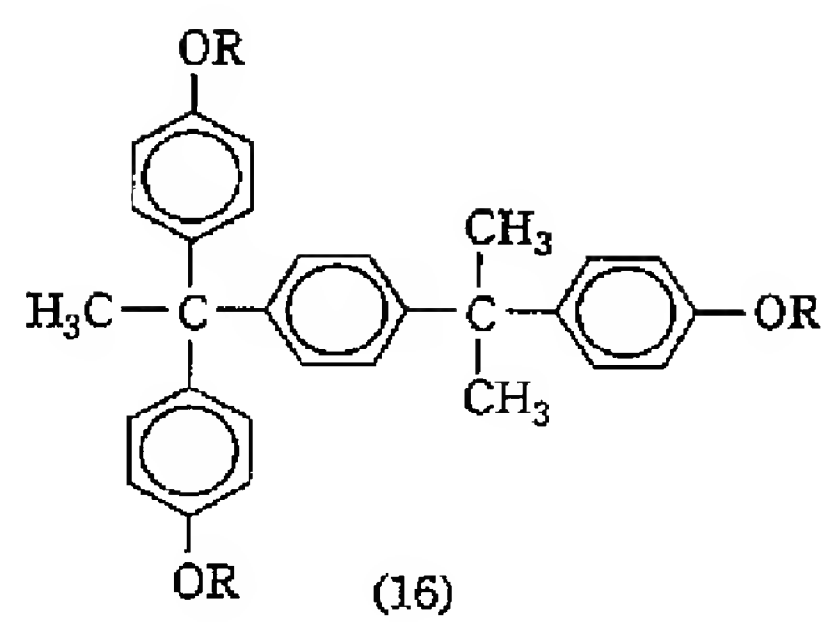
[0118]

[Formula 47]



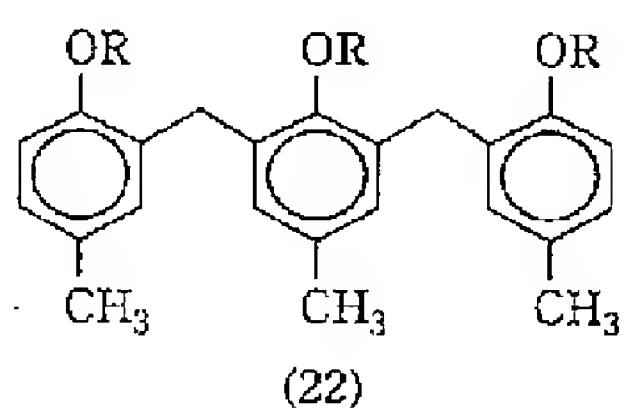
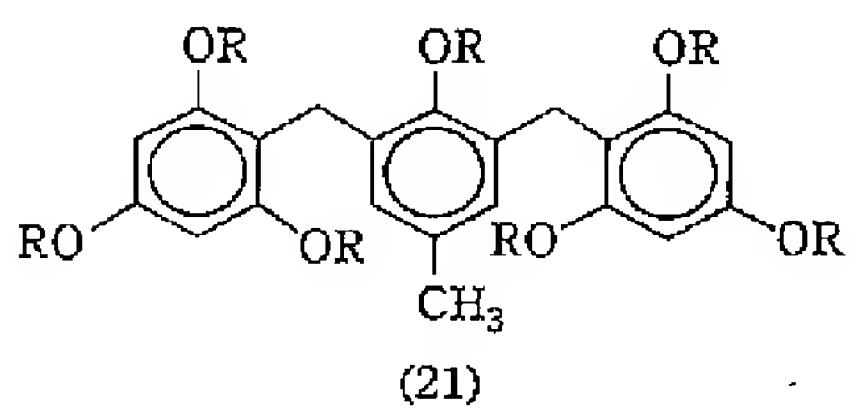
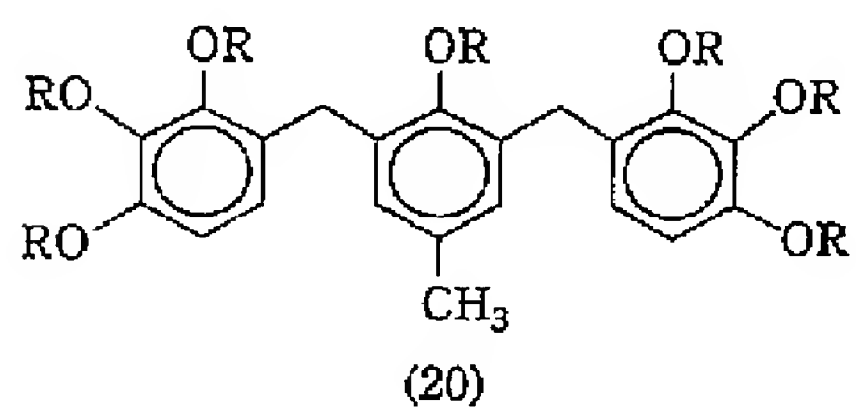
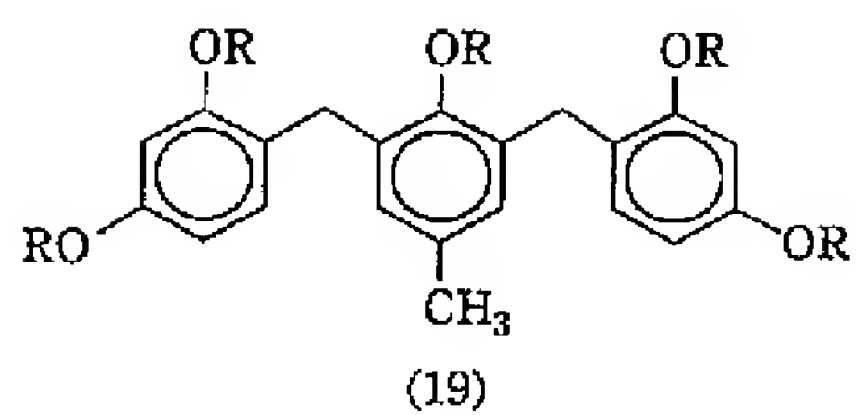
[0119]

[Formula 48]



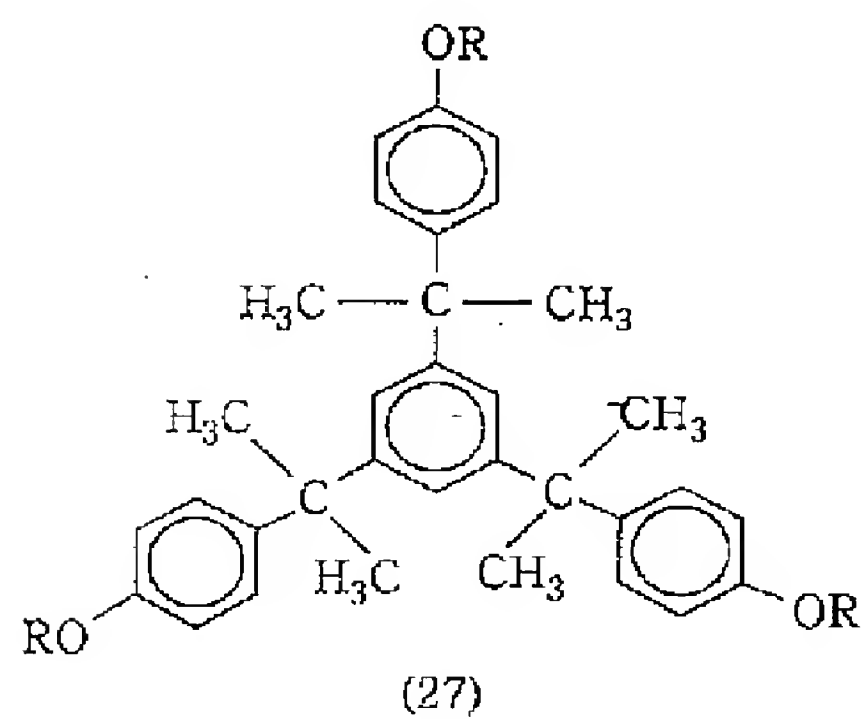
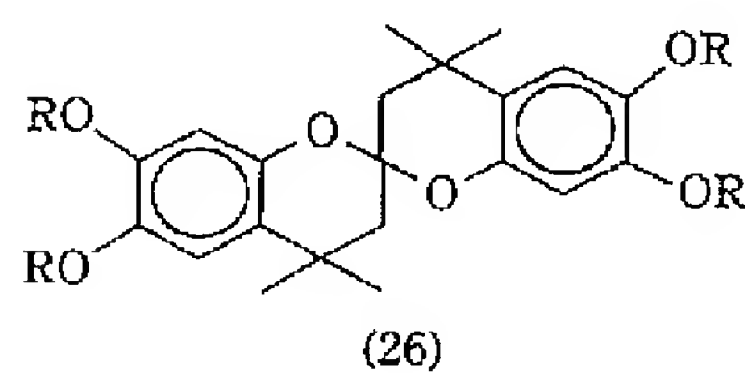
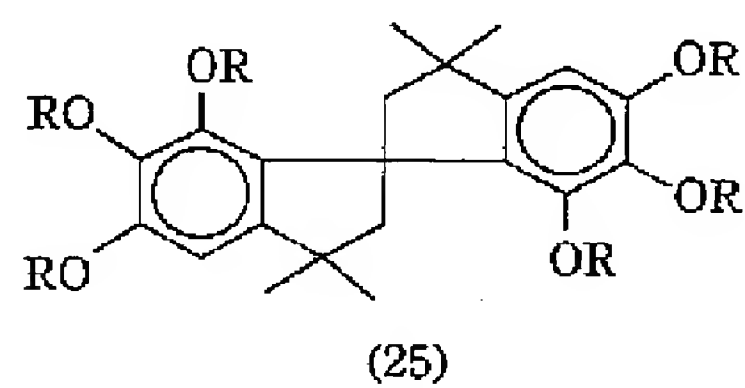
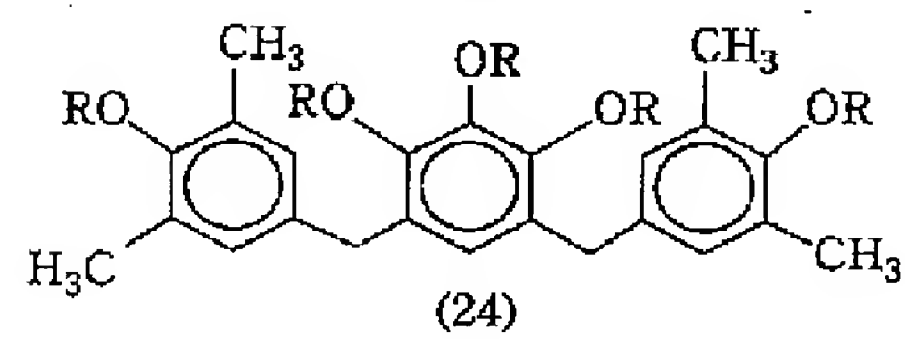
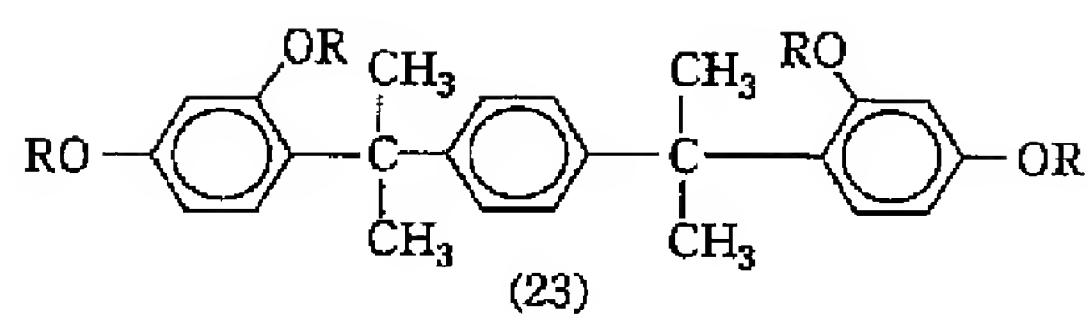
[0120]

[Formula 49]



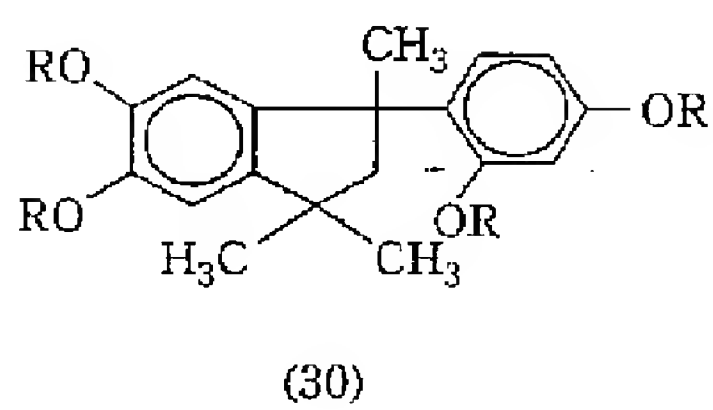
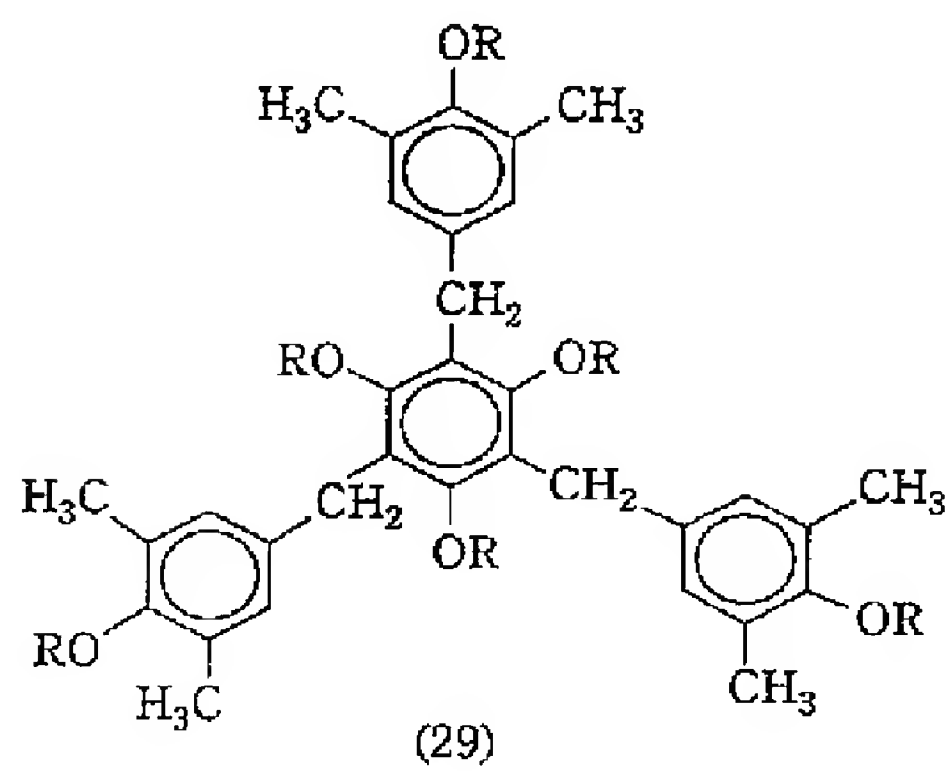
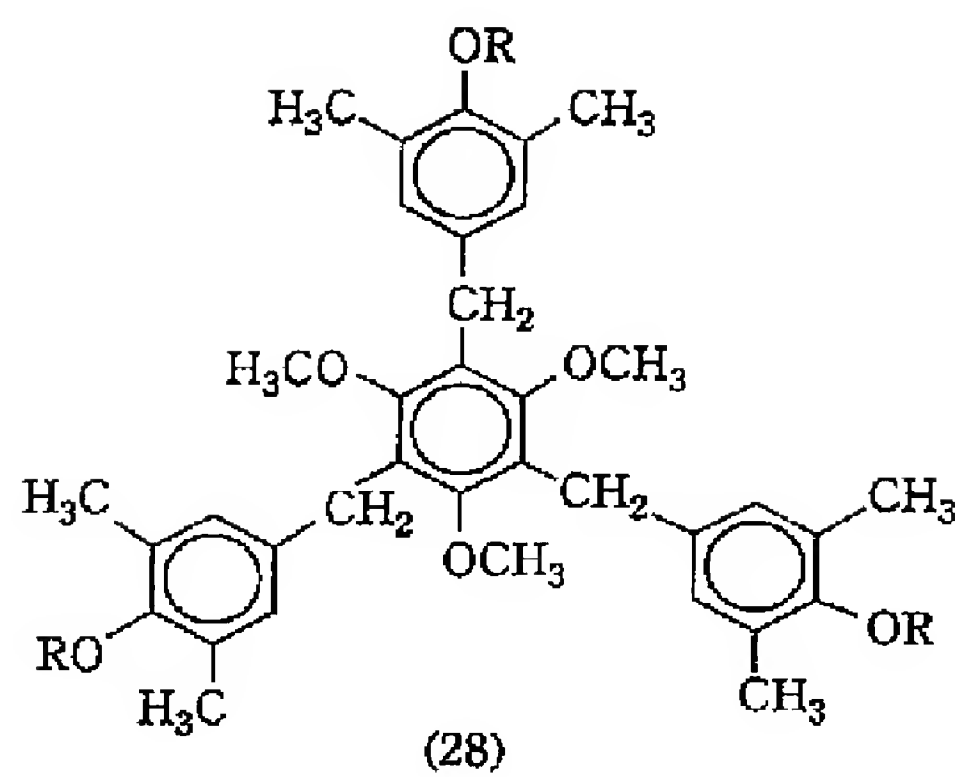
[0121]

[Formula 50]



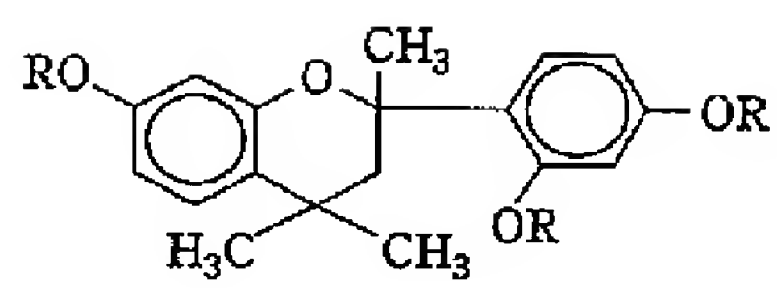
[0122]

[Formula 51]

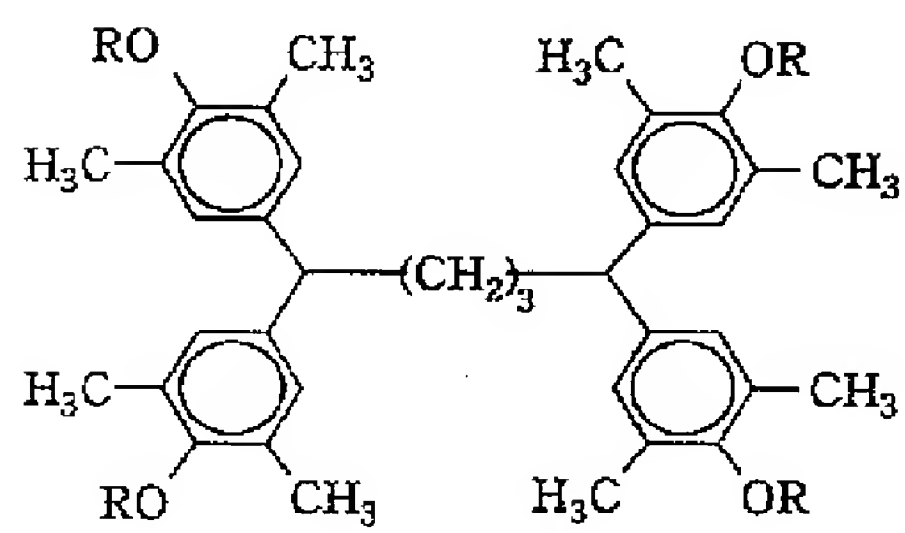


[0123]

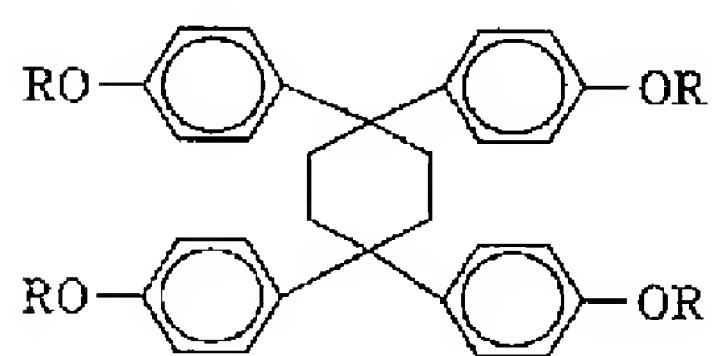
[Formula 52]



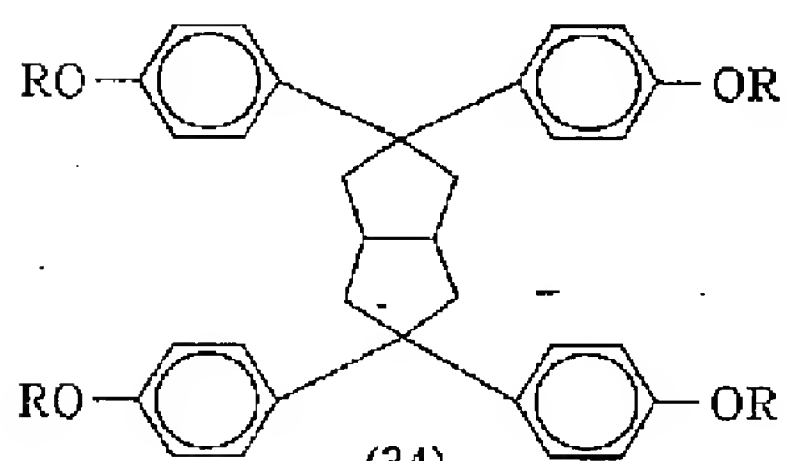
(31)



(32)



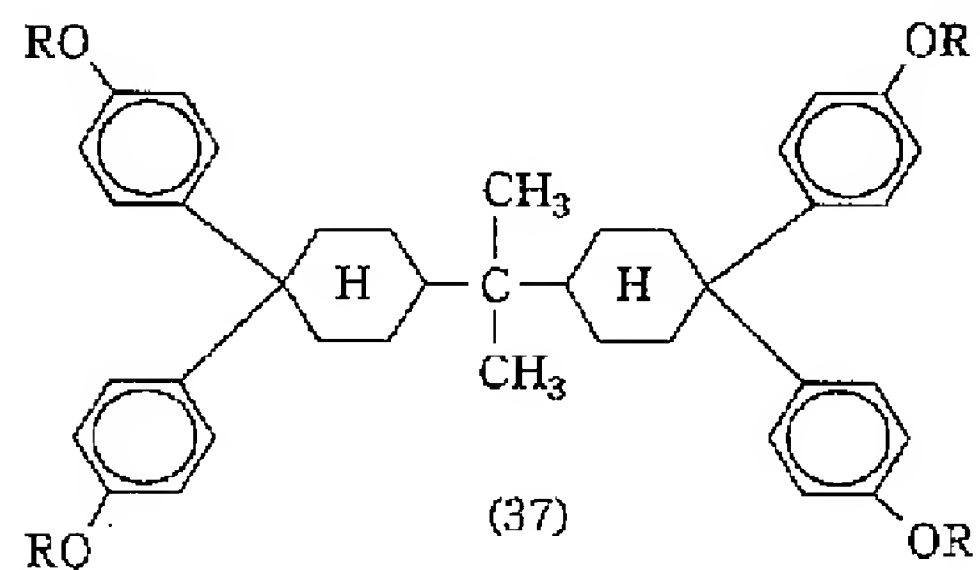
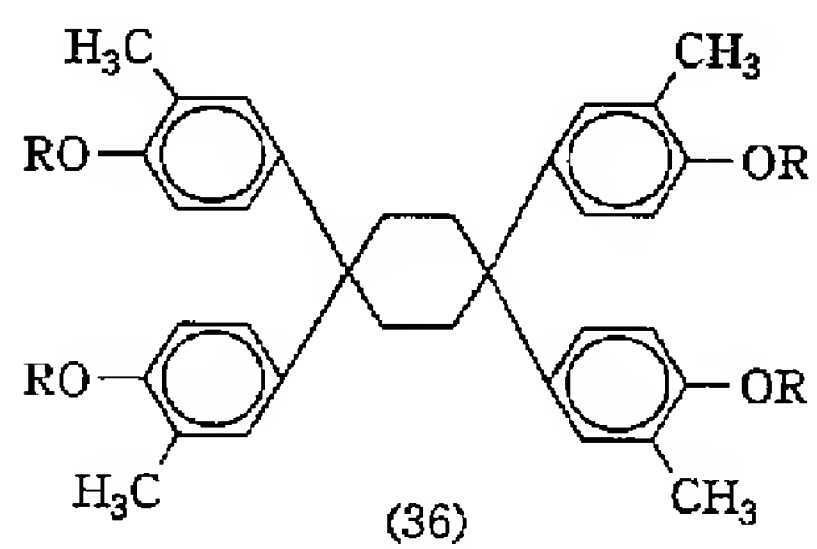
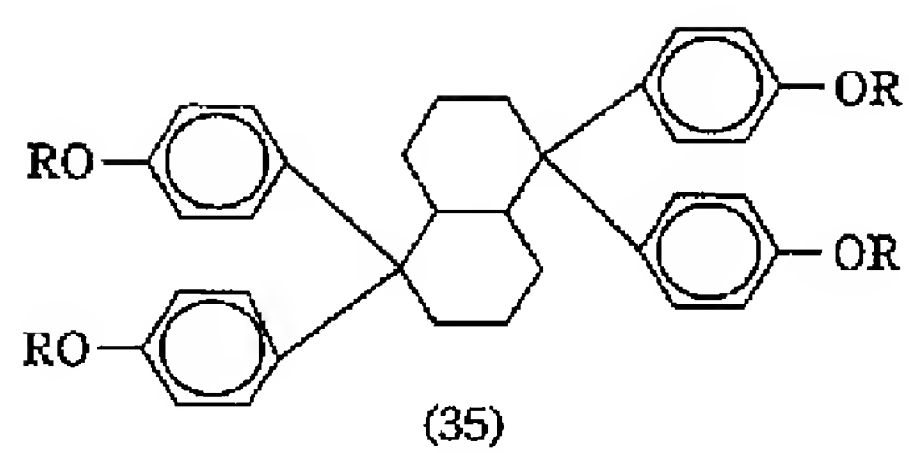
(33)



(34)

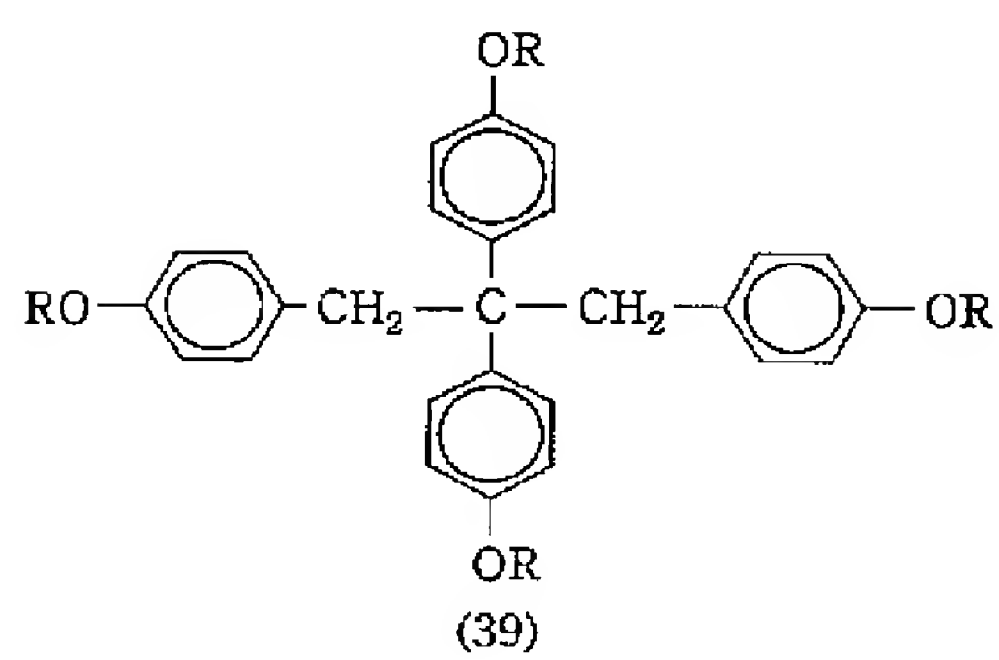
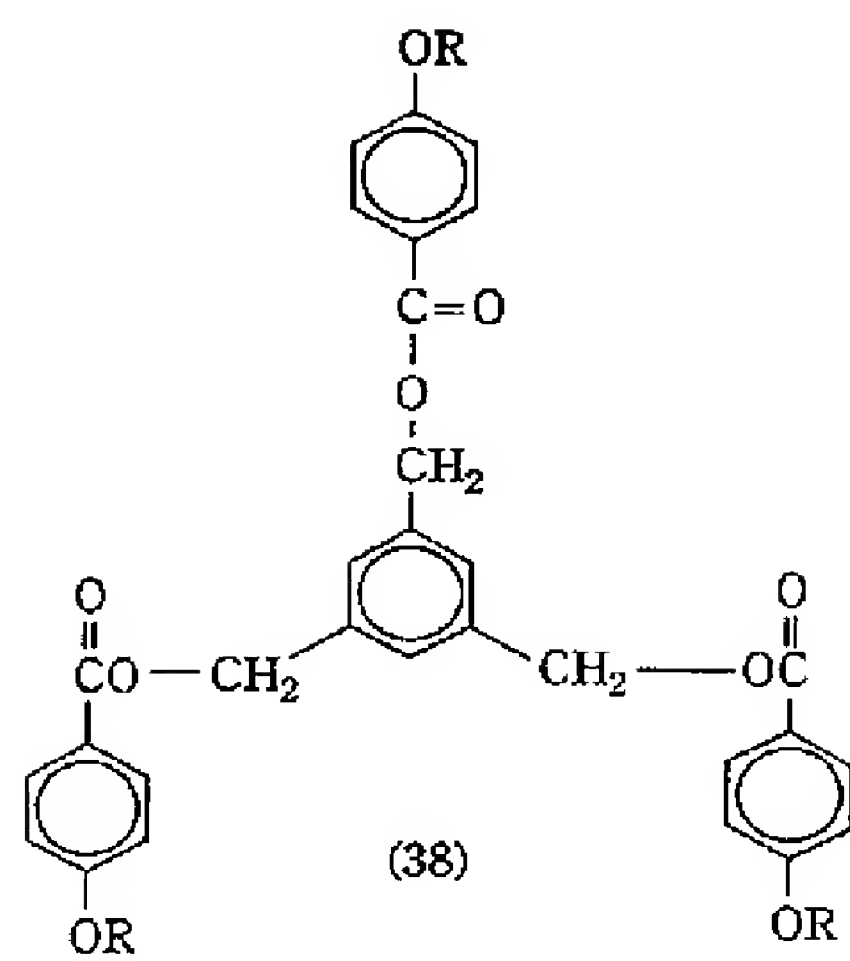
[0124]

[Formula 53]



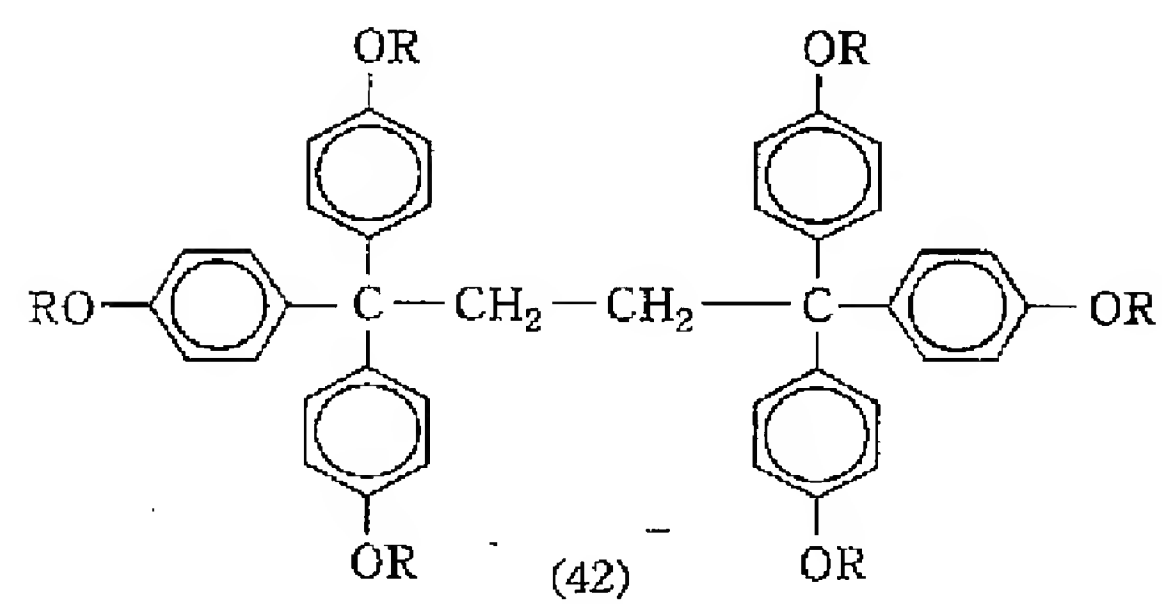
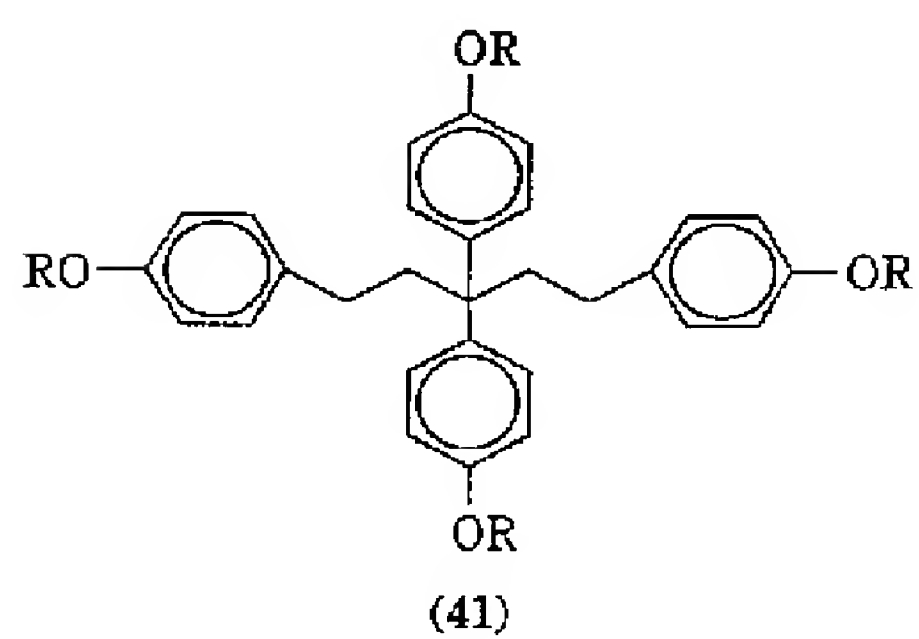
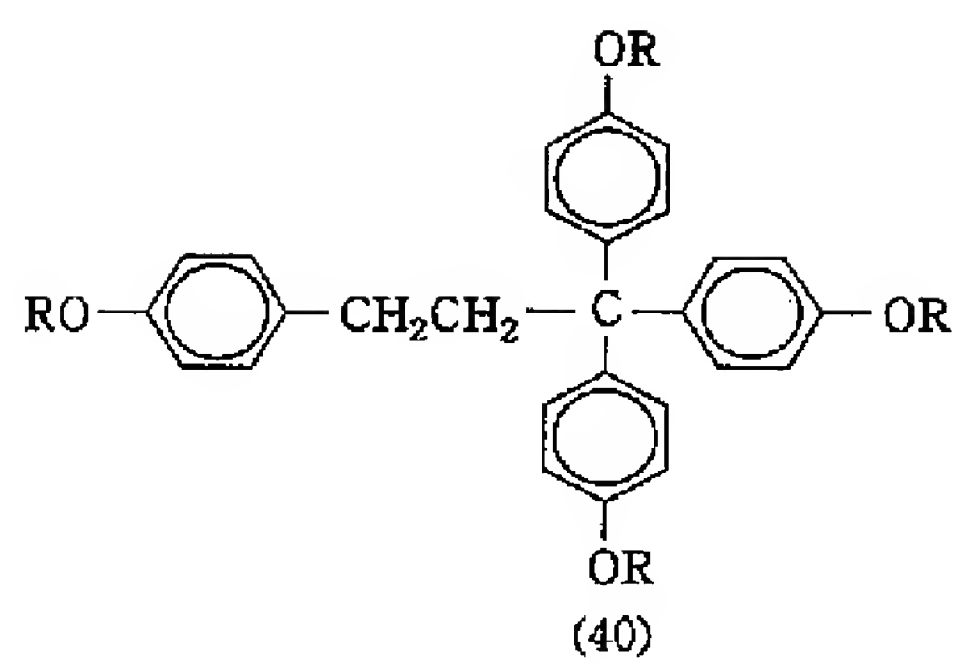
[0125]

[Formula 54]



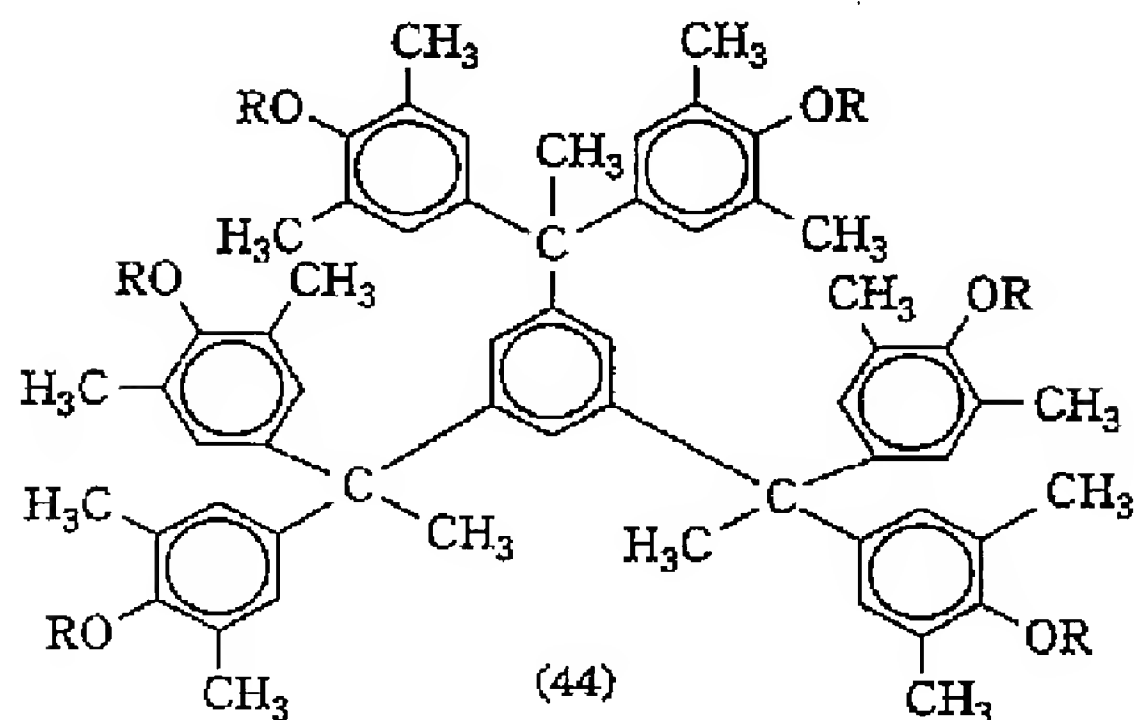
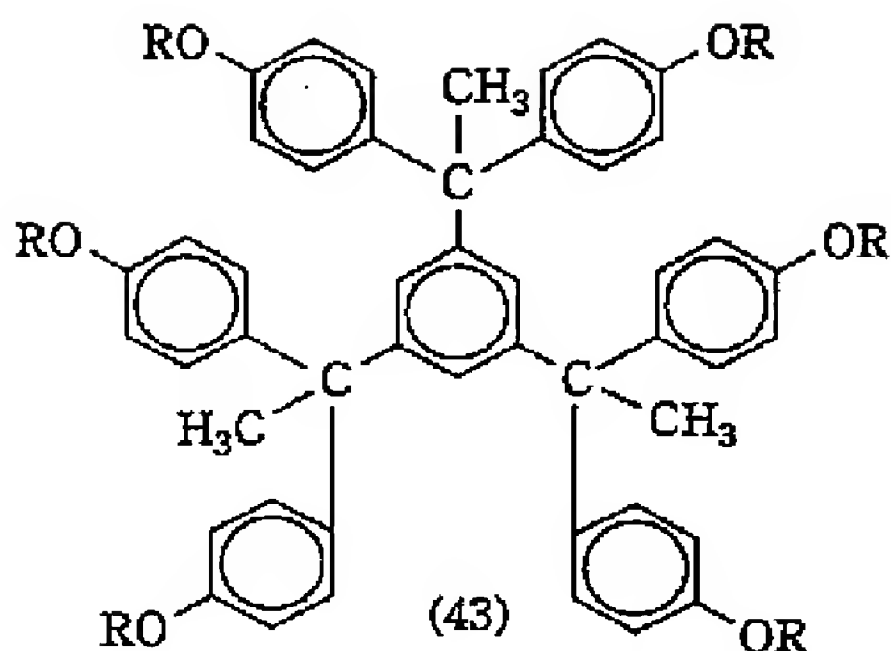
[0126]

[Formula 55]



[0127]

[Formula 56]

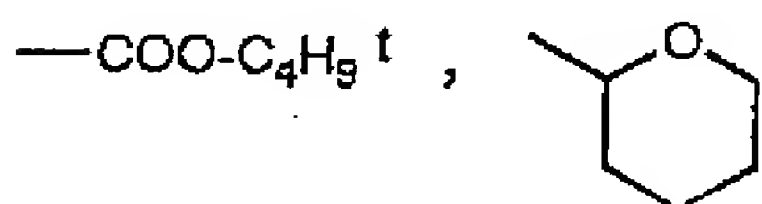


[0128]R in compound (1) – (44) is a hydrogen atom,

[0129]

[Formula 57]

$\text{—CH}_2\text{—COO—C(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{—CH}_2\text{—COO—C}_4\text{H}_9$ t ,



[0130]*****. However, three pieces may be bases other than a hydrogen atom by at least two pieces or structure, and each substituent R may not be the same basis.

[0131](F) The content of an ingredient is 10 to 20 % of the weight still more preferably five to 30% of the weight more preferably three to 45% of the weight preferably on the basis of the solid content of a constituent.

[0132][5]Alkalis soluble resin ((G) ingredient)

Alkalis soluble resin is an ingredient which may be added to the constituent of this invention. It is insoluble to water and alkalis soluble resin is resin meltable to an alkali developing solution, and it is used in order to adjust the alkali solubility of a constituent. This resin does not have on parenchyma a basis which may be decomposed from acid. As an ingredient, for example (G) Novolak resin, hydrogenation novolak resin, Acetone pyrogallol resin, o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene, hydrogenation polyhydroxy styrene, halogen, or alkylation polyhydroxy styrene, A hydroxystyrene N-substitution maleimide copolymer, o/p-, and a m/p-hydroxystyrene copolymer, the hydroxyl group of polyhydroxy styrene is received -- O-alkylation thing in part. for example, 5-30-mol% of O-methylation thing and O-(1-methoxy) ethylation thing. O-(1-ethoxy) ethylation thing, O-2-tetrahydropyranyl ghost, O-acylation things, such as O-(t-butoxycarbonyl) methylation thing. (For example, 5 - 30-mol% of

O-acetylation thing, O-(t-butoxy) carbonylation thing, etc.), Although a styrene maleic anhydride copolymer, a styrene hydroxystyrene copolymer, a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer, carboxyl group content methacrylic system resin and its derivative, and a polyvinyl alcohol derivative can be mentioned, It is not limited to these.

[0133]Especially desirable (G) alkalis soluble resin Novolak resin and o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene, and these copolymers, a part of alkylation polyhydroxy styrene and polyhydroxy styrene — they are O-alkylation or O-acylation thing, a styrene hydroxystyrene copolymer, and a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer. This novolak resin is obtained by carrying out addition condensation to aldehyde under existence of an acid catalyst by using a predetermined monomer as the main ingredients.

[0134]As for weight average molecular weight of novolak resin, it is preferred that it is the range of 1,000–30,000. By less than 1,000, film decrease after development of an unexposed part is large, and if 30,000 is exceeded, developing velocity will become small. Ranges especially of a suitable thing are 2,000–20,000. weight average molecular weight of said polyhydroxy styrene other than novolak resin and its derivative, and a copolymer — 2000 or more — desirable — 5000–200000 — it is 8000–100000 more preferably. From a viewpoint of raising the heat resistance of a resist film, 10000 or more are preferred. Here, weight average molecular weight has a polystyrene reduced property of gel permeation chromatography, and is defined. Two or more kinds may use these alkalis soluble resin in this invention, mixing.

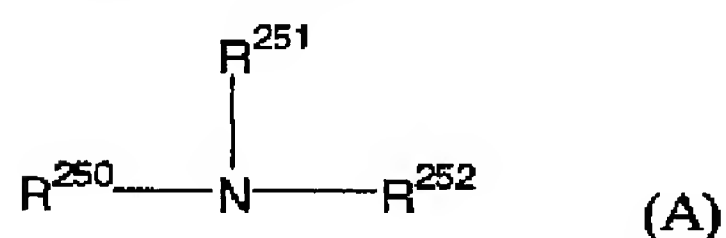
[0135]The amount of alkalis soluble resin used is 60 to 90 % of the weight more preferably 40 to 97% of the weight on the basis of solid content of a constituent.

[0136][6]Organic base nature compound ((D) ingredient)

A desirable organic base nature compound which can be blended with a positive resist composition of this invention is a compound whose basicity is stronger than phenol. A nitrogen-containing organic base nature compound including structure especially shown by following (A) – (E) is preferred. By using an organic base nature compound, a performance change can be made small also by temporality from exposure to afterbaking.

[0137]

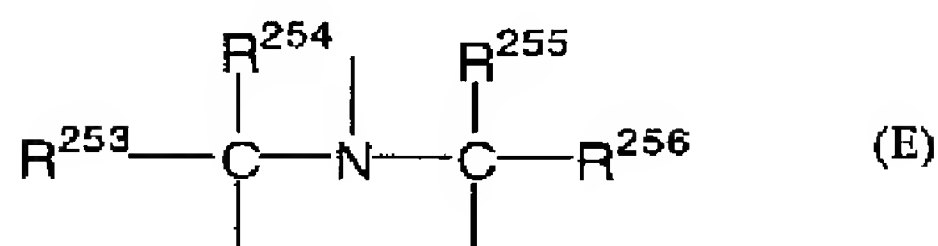
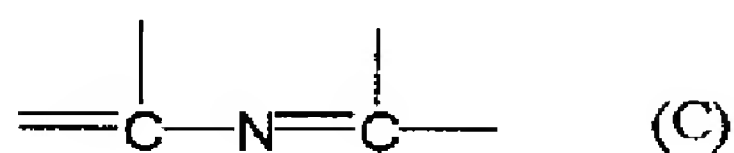
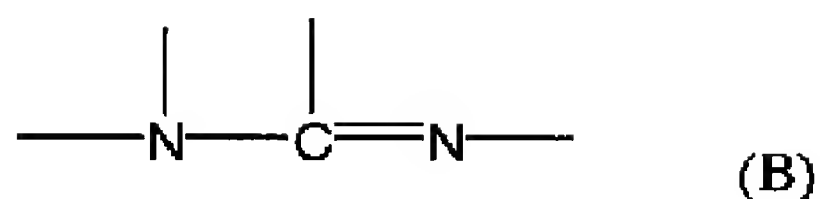
[Formula 58]



[0138]Here, R^{250} , R^{251} , and R^{252} are the same or different, and are the substitution or the unsubstituted aryl group of a hydrogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1–6, the amino alkyl group of the carbon numbers 1–6, the hydroxyalkyl group of the carbon numbers 1–6, or the carbon numbers 6–20. It may combine with each other and R^{251} and R^{252} may form a ring here.

[0139]

[Formula 59]



[0140](Among a formula, R^{253} , R^{254} , R^{255} , and R^{256} are the same or different, and show the alkyl group of the carbon numbers 1-6). As a desirable example, the aminopyridine which is not replaced [the guanidine which is not replaced / substitution or / substitution, or], The aminopyrrolidine which is not replaced [the amino alkyl pyridine which is not replaced / substitution or / substitution or], the inda which is not replaced [substitution or] -- the pyrazole which is not replaced [sol, substitution, or]. The pyrimidine which is not replaced [the pyrazine which is not replaced / substitution or /, substitution or], The imidazoline which is not replaced [the pudding which is not replaced / substitution or /, substitution or], The piperazine which is not replaced [the pyrazoline which is not replaced / substitution or /, substitution or], The amino alkyl morpholine etc. which is not replaced [the amino morpholine which is not replaced / substitution or /, substitution, or] are mentioned, and, as for the piperidine which is not replaced [the aniline which is not replaced / mono- ** JI, trialkylamine, substitution, or /, substitution, or] and mono- *****, diethanolamine etc. are mentioned. Desirable substituents are an amino group, an amino alkyl group, an alkylamino group, an amino aryl group, an arylamino group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0141]As a desirable compound, guanidine, 1,1-dimethylguanidine, 1,1,3,3, - tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-aminopyrrolidine, A piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, a pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, a 5-amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, pyrimidine, 2,4-diaminopyrimidine, 4,6-dihydroxypyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, 1, 5-diazabicyclo 4, [3, 0] Non-5-ene, 1, 8-diazabicyclo 5, [4, 0] Undec-7-ene, 2,4,5-triphenylimidazole, Tori (n-butyl) amine, Tori (n-octyl) amine, N-phenyldiethanolamine, N-hydroxyethyl piperidine, Although 2,6-diisopropylaniline, N-cyclohexyl-N'-morpholino ethylthiourea, N-hydroxyethyl morpholine, etc. are mentioned, it is not limited to this.

[0142]As a compound especially desirable also in these, it is 1 and 5-diazabicyclo. [4.3.0]Non-5-ene, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]7 ene undeca-, 2,4,5-triphenylimidazole, Tri (n-butyl) amine, Tri (n-octyl) amine, N-phenyldiethanolamine, N-hydroxyethyl piperidine, 2,6-diisopropylaniline, N-cyclohexyl-N'-morpholino ethylthiourea, and N-hydroxyethyl morpholine. these organic base nature compounds are one-sort independent -- it is -- it can be used combining two or more sorts.

[0143]The amount of organic base nature compound used is usually 0.01 to 5 % of the weight preferably 0.001 to 10% of the weight on the basis of solid content of a constituent. At less than 0.001 % of the weight, an effect of addition of the above-mentioned basic compound is not acquired. On the other hand, when it exceeds 10 % of the weight, there is a tendency for the development nature of a fall of sensitivity or a non-exposed area to get worse.

[0144][7]Solvent (ingredient (C))

A constituent of this invention contains a solvent. As a solvent, for example Ethylene dichloride, cyclohexanone, cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, methyl ethyl ketone, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, toluene, ethyl acetate, Methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, and ethoxyethyl propionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic acid propyl, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are preferred -- these solvents -- it is used, independent or mixing.

[0145]Also in the above, as a desirable solvent, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, and ethoxyethyl propionate, N-methyl pyrrolidone, and a tetrahydrofuran can be mentioned.

[0146][8]Surface-active agent ((E) ingredient)

As for a positive resist composition of this invention, it is preferred that at least one sort of surface-active agents of a surface-active agent containing both a fluorochemical surfactant, a silicon system surface-active agent and a fluorine atom, and a silicon atom are included. When a positive resist composition of this invention contains a fluorine system and/or a silicon system surface-active agent, Especially, at the time of use of an exposure light source of 220 nm or less, sensitivity, resolution, substrate adhesion, and dry etching-proof nature are excellent, and 250 nm or less of resist patterns with little a developing defect and SCUM are obtained that there are few particles generations after preservation with the passage of time. As these surface-active agents, for example JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, JP,9-5988,A, a U.S. Pat. No. 5405720 item, and said 5360692 No., A surface-active agent said 5529881 No., said 5296330 No., said 5436098 No., said 5576143 No., said 5294511 No., and given [the] in No. 5824451 can be mentioned, and a surface-active agent of the following marketing can also be used as it is. As a surface-active agent of marketing which can be used, for example EFUTOPPEUF301, EF303, (made in new Akita Chemicals), Fluorad FC430, 431 (made by Sumitomo 3M), the megger fuck F171, F173, F176, F189, R08 (made by Dainippon Ink), A fluorochemical surfactant or silicon system surface-active agents, such as the Sir chlorofluocarbon S-382, SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), and

TOROIZORU S-366 (made in Troy Chemical), can be mentioned. Polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) can be used as a silicon system surface-active agent.

[0147]Loadings of a fluorine system and/or a silicon system surface-active agent are usually 0.01 % of the weight – 1 % of the weight preferably on the basis of solid content in a constituent of this invention 0.001 % of the weight – 2% of the weight. these surface-active agents are one-sort independent — it is — it can use combining two or more sorts.

[0148]The following surface-active agents can be added. Specifically Polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene cetyl ether and polyoxyethylene oleylether. Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as polyoxyethylene octylphenol ether and polyoxyethylene nonyl phenol ether. Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer. Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid ester species, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate, Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan tristearate; an acrylic acid series or methacrylic acid series (**) polymerization poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoeisha Fatty chemistry Industry), etc. can be mentioned. Loadings of these surface-active agents of below the amount part of duplexs are usually one or less weight section preferably per solid content 100 weight section in a constituent of this invention.

[0149][9]A positive type photosensitive composition of ingredient this invention of others which are used for this invention can be made to contain a compound etc. which have two or more phenolic OH radicals which promote solubility over a color, paints, a plasticizer, a photosensitizer, and a developing solution if needed.

[0150]A compound which has two or more phenolic OH radicals which can be used by this invention is a with a molecular weight of 1000 or less phenolic compound preferably. Although it is required in a molecule to have at least two phenolic hydroxyl groups, if this exceeds 10, the improvement effect of a development latitude will be lost. Ratio of thickness dependency of a phenolic hydroxyl group and an aromatic ring is large at less than 0.5, and there is a tendency for a development latitude to become narrow. If this ratio exceeds 1.4, the stability of this constituent will deteriorate, it becomes difficult to acquire high resolving power and good thickness dependency, and it is not desirable.

[0151]A desirable addition of this phenolic compound is 2 to 50 % of the weight to alkalis soluble resin, and is 5 to 30 % of the weight still more preferably. In an addition exceeding 50 % of the weight, development residue gets worse, and the new fault that a pattern changes at the time of development occurs, and it is not desirable.

[0152]Such a with a molecular weight of 1000 or less phenolic compound can refer to a method given in JP,4-122938,A, JP,2-28531,A, U.S. Pat. No. 4916210, European patent No. 219294, etc., and can compound it easily in a person skilled in the art, for example. Although an example of a phenolic compound is shown below, a compound which can be used by this invention is not limited to these.

[0153]Resorcinol, phloroglucine, 2,3,4-trihydroxy benzophenone, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone, 2,3,4,3', 4', and 5'-hexahydroxybenzophenone, Acetone pyrogallol condensation resin, fluoroglucoside, 2,4,2', and 4'-biphenyl tetrol, 4,4'-thiobis (1,3-dihydroxy) benzene, 2,2', and 4,4'-tetrahydroxydiphenyl ether, 2,2'

and 4,4'-tetrahydroxy diphenyl sulfoxide, 2,2' and 4,4'-tetrahydroxy diphenylsulfone, tris(4-hydroxyphenyl) methane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, a 4,4-(alpha-methylbenzylidene) bisphenol, alpha, alpha', alpha''-tris (4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropyl benzene, alpha, alpha', alpha''-tris (4-hydroxyphenyl)-1-ethyl-4-isopropylbenzene, 1,2,2-tris(hydroxyphenyl) propane, 1,1,2-tris(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) propane, 2,2,5,5-tetrakis (4-hydroxyphenyl) hexane, 1,2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane, 1,1,3-tris(hydroxyphenyl) butane, Para [alpha, alpha, alpha', and alpha'-tetrakis (4-hydroxyphenyl)] - Xylene etc. can be mentioned.

[0154][Preparation and its use of a positive resist composition] In the above, each ingredient contained in a positive resist composition of this invention was explained. Next, a preparing method of a positive resist composition of this invention and directions for use for the same are explained. A constituent of this invention is melted in said solvent which dissolves each above-mentioned ingredient, and is applied on a base material.

[0155]The above-mentioned constituent is applied with suitable coating methods, such as a spinner and a coating machine, on a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device. In this invention, the resist thickness is thickness (2000 A - 4500 A), and is thickness (2000 A - 4000 A) more preferably. At less than 2000 A, an effect of this invention is not acquired for thickness, but dry etching-proof nature gets worse. If thickness exceeds 4500 A, an effect of this invention will not be acquired. Then, a good resist pattern can be obtained by exposing through a predetermined mask and developing negatives by performing bake. As an irradiation energy line, radiation whose wavelength is 1 nm - 250 nm can be mentioned here, Specifically, KrF excimer laser light (248 nm), ArF excimer laser light (193 nm), an F₂ excimer laser beam (157 nm), EUV (13 nm), etc. are mentioned.

[0156]As a developing solution of a photosensitive composition of this invention, sodium hydroxide, a potassium hydrate, Inorganic alkali, such as sodium carbonate, a sodium silicate, metasilicic acid sodium, and an ammonia solution. Primary amines, such as ethylamine and n-propylamine, diethylamine, Tertiary amines, such as secondary amines, such as di-n-butylamine, triethylamine, and methyldiethylamine. Alcohol amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine. Alkaline aqueous solutions, such as cyclic amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammoniumhydroxide, pyrrole, and PIHERIJIN, can be used. Alcohols and a surface-active agent can also be used for the above-mentioned alkaline aqueous solution, carrying out adequate amount addition.

[0157]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention concretely, thereby, the range of this invention is not ***** (ed) rather.

[0158]The synthetic example 1 [(A) Composition of resin which is an ingredient]

(1) <p-. (1-.) (Cyclohexylethoxy) 70 g of synthetic >p-hydroxystyrene (Nippon Soda VP-8000) of ethoxystyrene / p-hydroxystyrene (30/70) (resin A-25) Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate. (PGMEA) Heating and dissolving were carried out to 320 g, and after drying by decompression distilling off, it cooled to 20 **. 0.35g of pyridinium p-toluene sulfonate and 22.4 g of cyclohexaneethanol were added to this solution. 17.5 g of t-butylvinyl ether was slowly added to this solution, and it was made to react at 20 ** for 5 hours. 0.28 g of triethylamine and 320 ml of ethyl acetate were added to reaction mixture, and 150 ml

of distilled water washed this 3 times. The solvent was distilled off and condensed. The obtained oil was dissolved in 100 ml of acetone, and the distilled water 2L was slowly filled with this. When the depositing granular material was ****(ed) and it dried, 54g of objects were obtained.

[0159](2) 70 g of <composition of p-(1-(cyclohexylethoxy) ethoxy) styrene / p-acetoxystyrene / p-hydroxystyrene (30/10/60) resin A-38> p-hydroxystyrene (Nippon Soda VP-8000). Heating and dissolving were carried out to 320 g of propylene glycol MONOMETERU ether acetate (PGMEA), and after drying by decompression distilling off, it cooled to 20 **. 0.35g of kinky thread *****- p-toluene sulfonate and 22.4 g of cyclohexaneethanol were added to this solution. 17.5 g of t-butylvinyl ether was slowly added to this solution, and it was made to react at 20 ** for 5 hours. 5.53 g of pyridine was added to reaction mixture, and the acetic anhydride 5.9g was slowly added to this. It was made to react at a room temperature for 1 hour, 320 ml of ethyl acetate was added to this solution, and 150 ml of distilled water washed this 3 times. The solvent was distilled off and condensed. The obtained oil was dissolved in 100 ml of acetone, and the distilled water 2L was slowly filled with this. When the depositing granular material was ****(ed) and it dried, 58g of objects were obtained.

[0160](3) The following resin was compounded by using the same method as the above (1) and (2).

A-3;p-. (1-ethoxyethoxy) Styrene / p-hydroxystyrene. (35/65) The molecular weight 15000, a degree of dispersion. (Mw/Mn) 1.1A-7;p-. (1-iso butoxyethoxy) Styrene / p-hydroxystyrene (30/70) molecular weight 6000, degree-of-dispersion (Mw/Mn) 1.2A-14;p-(1-iso butoxyethoxy) styrene / p-(t-buthoxycarbonyloxy) styrene / p-hydroxystyrene. (20/10/70), the molecular weight 10000, degree-of-dispersion (Mw/Mn) 1.2A-15;p-hydroxystyrene / p-(1-iso butoxyethoxy) styrene / bridge construction unit (77/21/2), The molecular weight 30000, a degree of dispersion. (Mw/Mn) 3.5A-22;p-. (1-benzyloxy ethoxy) Styrene / p-hydroxystyrene (25/75) molecular weight 13000, degree-of-dispersion (Mw/Mn) 1.3A-36;p-(1-phenethyl oxyethoxy) styrene / p-acetoxystyrene / p-hydroxystyrene. (30/10/60) The molecular weight 11000, degree-of-dispersion (Mw/Mn) 1.2A-43;p-(1-(cyclohexylethoxy) ethoxy) styrene / p-t-butylstyrene / p-hydroxystyrene (30/8/62) molecular weight 18000, and degree-of-dispersion (Mw/Mn) 2.3A-52: . p-hydroxystyrene / p-(1-ethoxyethoxystyrene)/t-butyl acrylate / styrene (54/18/10/18), The molecular weight 12000, degree-of-dispersion (Mw/Mn) 2.8A-53;p-hydroxystyrene / p-(1-ethoxyethoxystyrene)/t-butyl acrylate (46/19/35), the molecular weight 13000, and degree-of-dispersion (Mw/Mn) 2.7A-54;p-hydroxystyrene / p-(1-ethoxyethoxystyrene)/t-butyl acrylate / p- (t-buthoxycarbonyloxy styrene (46/19/20/15).) The molecular weight 12000, the degree of dispersion (Mw/Mn) 2.9

[0161]The following resin which is the (A) ingredient was compounded.

(4) The <composition of A-48;p-hydroxystyrene / t-butyl acrylate (79/21)> p-vinylphenol 84.1g and 22.4 g of t-butyl acrylate were dissolved in the dioxane 150g, and the nitrogen air current was introduced for 1 hour. 6.91 g of 2,2'-azobisiso butanoic acid dimethyl was added, the bottom mixed liquor of a nitrogen air current was heated at 75 **, and the polymerization was performed for 12 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after the end of a polymerization, and the acetone 150g was added, it was dropped into a lot of hexane after dilution, and solid polymer was obtained. Acetone dilution and the injection to hexane were repeated 3 times, and the residual monomer was removed. Reduced pressure drying of the obtained polymer was carried out at 60 **, and the polymer A-48 was obtained. The composition ratio of

p-vinylphenol:t-butyl acrylate was 79:21 as a result of analysis by NMR. Mw was 12,000 and the degree of dispersion (M_w/M_n) was 2.6.

[0162](5) <A-16;p-(1-iso butoxyethoxy) 20 g of the synthetic > above-mentioned polymer (A-48) of styrene / p-hydroxystyrene / t-butyl acrylate (20/59/21) is dissolved in 80 g of propylene glycol monoethyl ether acetate (PGMEA), After heating at 60 **, the system was gradually made decompression and it was referred to as 20mmHg, and azeotropy drying of the water in PGMEA and a system was carried out. It cooled to 20 ** after azeotropy drying, and 2.2 g was added for isobutylvinyl ether, and also 3 mg of p-toluenesulfonic acid was added. The after-addition reaction was performed for 2 hours, and triethylamine small-quantity addition neutralized acid. Then, ethyl acetate was thrown into reaction mixture and the salt was removed by washing with ion exchange water. The polymer A-16 which is an object was obtained from reaction mixture by carrying out decompression distilling off of ethyl acetate and the water.

[0163](6) Composition of A-51;p-hydroxystyrene / styrene / t-butyl acrylate (78/7/15) (the molecular weight 13100, the degree of dispersion (M_w/M_n) 2.7) was compounded like the above-mentioned resin A-48.

(7) <Composition of A-49;p-hydroxystyrene / p-(t-butoxycarbonyloxy) styrene (60/40)> poly p-hydroxystyrene (Nippon Soda VP-8000, weight average molecular weight 11000) is dissolved in 40 ml of pyridine, 1.28 g of bottom of room temperature stirring 2 di-carbonate t-butyl was added to this. After making it react at a room temperature for 3 hours, it supplied to the solution of 20 g of 1 l. of ion exchange water / concentrated hydrochloric acid. The depositing granular material was filtered, and it rinsed, and dried, and p-hydroxystyrene / p-(t-butyloxy carbonyloxy) styrene copolymer (60/40) was obtained.

[0164]According to the combination shown in Examples 1-15 and comparative example 1 - 4 table-1 (formula), each ingredient was dissolved in the solvent, it prepared to 11% of solids concentration, this solution was filtered with the 0.1-micrometer filter made from polyethylene, and the resist solution was adjusted. The following evaluation was performed about this resist.

(KrF excimer laser exposure evaluation) A resist solution and a spin coater are used, It applied uniformly on the silicon wafer which applied the antireflection film (DUV42-6 Brewer Science, product made from Inc.), stoving was performed on the hot plate for 120 ** 90 seconds, and the resist film of the thickness shown in table-1 was made to form. Pattern exposure was carried out using the mask for line and spaces using the KrF excimer laser stepper (NA=0.63), and it heated on the hot plate for 110 ** 90 seconds immediately after exposure to this resist film. 23 ** was developed for 60 seconds in tetramethylammonium hydronalium oxide solution 2.38%, and it dried, after rinsing with pure water for 30 seconds. Thus, the following method estimated resist performance from the pattern on the obtained silicon wafer.

[Resolution] The marginal resolution in the light exposure which reproduces the size of the mask pattern for line and spaces for 0.20 micrometer was defined.

[DOF] The degree of focal margin in the light exposure reproducing the size of the 0.16-micrometer mask pattern for line and spaces (width of a focus) was defined.

[LER] In the light exposure reproducing the size of the 0.17-micrometer mask pattern for line and spaces, perform measurement of line edge roughness using a length measurement scanning electron microscope (SEM), and within a measurement monitor, One side of pattern edge was detected in two or more positions, and distribution (3sigma) of dispersion in the detection position of a direction vertical to a line direction was defined as edge roughness.

[0165]

[Table 1]

表-1 処方

構成	樹脂番号(g)	PAG(g)	含窒素塩基性化合物(g)	界面活性剤(ppm)	溶剤(比)
Resist 1	A-3(10)	PAG-A (0.5)	E1(0.015)	W-1(100)	PGMEA
Resist 2	A-15(10)	PAG-B (0.4)	E1(0.015)	...	PGMEA/PGME(8/2)
Resist 3	A-43(10)	PAG-A (0.48)	E2(0.015)	W-2(100)	PGMEA
Resist 4	A-51(10)	PAG-C (0.5)	E3(0.010) E2(0.015)	W-2(100)	PGMEA
Resist 5	A-3(10)	(I-3) (0.6)	E3(0.04)	W-1(100)	PGMEA
Resist 6	A-15(10)	(II-4) (0.5)	E3(0.015)	W-1(100)	PGMEA/PGME(8/2)
Resist 7	A-43(10)	(II-3) (0.45)	E3(0.015) E1(0.010)	W-2(100)	PGMEA
Resist 8	A-16(10)	(II-3) (0.5)	E3(0.015)	W-2(100)	EL/EEP(8/2)
Resist 9	A-17(10)	(II-4) (0.52)	E3(0.015) E1(0.015)	W-3 (80)	PGMEA/PGME(8/2)
Resist 10	A-51(10)	(II-3) (0.4)	E3(0.02)	W-3 (80)	PGMEA
Resist 11	A-3(10)	PAG-D(0.2) (II-4)(0.3)	E3(0.015) E2(0.015)	W-1(100)	EL/EEP(7/3)
Resist 12	A-53(10)	(II-8) (0.5)	E2(0.025)		PGMEA
Resist 13	A-3(5) A-15(5)	(I-3)(0.4) (II-2)(0.1)	E2(0.019)	W-2(100)	PGMEA
Resist 14	A-3(5) A-16(6)	(II-2)(0.5) (II-8)(0.3)	E2(0.015) E3(0.015) E1(0.015)	W-1(100)	PGMEA/BL(8/2)
Resist 15	A-14(5) A-43(5)	(I-3)(0.4) (I-10)(0.4)	E1(0.015)	W-1(100)	PGMEA
Resist 16	A-25(4) A-36(6)	PAG-D(0.1) (II-2)(0.5), (II-10)(0.3)	E1(0.020)	W-4 (20)	PGMEA
Resist 17	A-15(5) A-51(5)	PAG-A(0.1), PAG-D(0.1) (II-2)(0.3)	E1(0.025)	W-3 (80) W-4 (20)	PGMEA
Resist 18	A-7(10)	PAG-B(0.2) (II-4)(0.3)	E1(0.015)	W-1(100)	EL/EEP(8/2)
Resist 19	A-22(10)	(II-1) (0.46)	E1(0.010) E2(0.015)	W-3 (80)	CH

[0166](Explanation of the ingredient of table-1)

PAG-A: — triphenylsulfonium . 2,4,6-triisopropyl benzene sulfonate PAG-B: triphenylsulfonium p-toluene-sulfonate PAG-C: Triphenylsulfonium Propanesulfonate PAG-D :

[Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane] (Nitrogen-containing basic compound ingredient)

E1: 1,5-diazabicyclo [4,3,0]-5-nonene E2: 2,4,5-triphenylimidazole E3: Tri-n-butylamine E4: N-hydroxyethyl piperidine (surfactant component)

W-1: The megger fuck F176. (Dainippon Ink.) a Make (fluorine system) W-2: megger fuck — R08 (made by Dainippon Ink) (fluoride and silicon system) W-3: polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) W-4: — Troysol S-366 (made in Troy Chemical) (fluorine system) (solvent)

PGMEA: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate PGME : Propylene-glycol-monomethyl-ether (1-methoxy-2-propanol) EL : Ethyl lactate EEP : [The ethoxyethyl propionate BL] : gamma-butyllactone

CH : The ratio in the partially aromatic solvent shown in cyclohexanone table-1 is a weight ratio.

[0167]

[Table 2]

表-2 評価

	評価サンプル	評価膜厚 [ナノメートル]	解像力 [μm]	DOF [μm] @0.16μm	LER [nm]
比較例 1	Resist- 1	3000	0.185	0	—
比較例 2	Resist- 2	3500	0.17	0	—
比較例 3	Resist- 3	4000	0.16	0.15	11.5
比較例 4	Resist- 4	4000	0.165	0	—
比較例 5	Resist- 5	6000	0.18	0	—
比較例 6	Resist- 9	5500	0.16	0.15	11.3
比較例 7	Resist- 1	6000	0.20	0	—
実施例 1	Resist- 5	3000	0.14	0.75	5.8
実施例 2	Resist- 6	3000	0.14	0.6	4.9
実施例 3	Resist- 7	4000	0.145	0.6	3.8
実施例 4	Resist- 8	3000	0.14	0.75	6.0
実施例 5	Resist- 9	3000	0.14	0.75	5.2
実施例 6	Resist-10	4000	0.145	0.6	4.4
実施例 7	Resist-11	3000	0.14	0.75	4.8
実施例 8	Resist-12	3000	0.15	0.3	7.7
実施例 9	Resist-13	2000	0.14	0.75	3.6
実施例 10	Resist-14	3000	0.15	0.45	7.2
実施例 11	Resist-15	4000	0.145	0.6	5.7
実施例 12	Resist-16	3000	0.14	0.75	4.2
実施例 13	Resist-17	2500	0.145	0.45	7.1
実施例 14	Resist-18	3000	0.14	0.75	4.9
実施例 15	Resist-19	4500	0.15	0.45	7.0

[0168]The result shown in table-2 shows that the constituent of this invention is excellent in each characteristic of resolution, and DOF and LER.

[0169]

[Effect of the Invention]The exposure light source of the short wavelength in which the positive resist composition of this invention has possible micro-machining, It is a positive type radiation-sensitive constituent in which it is in thin film-ized art and the lithography technology using positive type chemical amplification resist, and resolution, a defocus latitude (DOF), and line edge roughness (LER) have been improved.

[Translation done.]

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数4 O L （全 49 頁）			

(21)出願番号	特願2001－16984(P2001－16984)	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成13年 1 月25日(2001. 1. 25)	(72)発明者	漢那 慎一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(72)発明者	児玉 邦彦 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(74)代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 （外 4 名）
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物

(57)【要約】

【課題】超微細加工が可能な短波長の露光光源、薄膜化技術及びポジ型化学増幅レジストを用いたリソグラフィ技術にあって、解像力、デフォーカスラチチュード（D O F）、ラインエッジラフネス（L E R）が改善されたポジ型感放射線性組成物を提供すること。

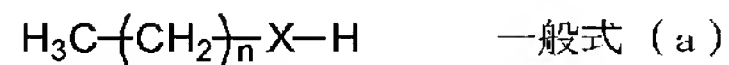
【解決手段】酸の作用により分解して、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、活性光線または放射線の照射により、脂肪族基の炭素数が6個以上20個以下である、脂肪族スルホン酸、脂肪族カルボン酸あるいは脂肪族アルコールを発生する化合物、及び溶剤を含有することを特徴とする、2000オングストローム～4500オングストロームの膜厚で使用するためのポジ型感放射線性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】（A）酸の作用により分解して、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、（B）活性光線または放射線の照射により、脂肪族基の炭素数が6個以上20個以下である、脂肪族スルホン酸、脂肪族カルボン酸あるいは脂肪族アルコールを発生する化合物、及び（C）溶剤を含有することを特徴とする、2000オングストローム～4500オングストロームの膜厚で使用するためのポジ型感放射線性組成物。

【請求項2】（B）の化合物において、発生する、脂肪族基の炭素数が6個以上20個以下である、脂肪族スルホン酸、脂肪族カルボン酸あるいは脂肪族アルコールが、下記一般式（a）で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感放射線性組成物。

【化1】



一般式（a）中、nは5～19の整数を表す。Xは—S₂O₃—、—COO—又は—O—を表す。

【請求項3】（B）の化合物における脂肪族基が、炭素数が10個以上20個以下の直鎖脂肪族基であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項4】波長1～250nmの放射線による照射用である、請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感放射線性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用される感光性組成物としては、種々の組成物があり、一般的にフォトレジスト感光性組成物が使用され、それは大きく分けるとポジ型とネガ型の2種ある。ポジ型フォトレジスト感光性組成物の一つとして、化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。上記ポジ型化学増幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によって酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有しアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系

に大別できる。これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学増幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0003】これらポジ型化学増幅レジストは、超微細加工が可能な光源の短波長化に有効な系となり得るものであるが、さらに解像力の向上、露光マージンや焦点深度等のプロセス許容性の改善が求められている。特開平11-125907号には、光酸発生剤として、カルボン酸を発生する化合物と、カルボン酸以外の酸を発生する化合物とを用いることが記載されている。特開平8-27094号は、炭素数6以上のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する光酸発生剤を使用し、溶解性、塗布性、プロファイルの改良を試みている。特開平6-199770号は、炭素数6以上の直鎖アルキル基をスルホネートアニオン又はスルフェートアニオン中に含有する、特定のスルホニウム塩又はヨードニウム塩を含有する感放射線性樹脂組成物が記載され、塗布性、露光後焼成の条件に対するパターン形状の安定性等に優れると記載している。

【0004】現在のパターン寸法の微細化に伴い、アスペクト比の要求からレジスト膜厚を薄膜化することは、性能上有利であり、特に0.15μm以下の微細パターンを精度よく形成するには、特に重要である。上記の各技術においては、このような薄膜化に対応しておらず、レジスト性能において特に解像力、デフォーカスラチチュード（DOF）、ラインエッジラフネス（LER）が改善の余地があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、超微細加工が可能な短波長の露光光源、薄膜化技術及びポジ型化学増幅レジストを用いたリソグラフィ技術にあって、解像力、デフォーカスラチチュード（DOF）、ラインエッジラフネス（LER）が改善されたポジ型感放射線性組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成により、本発明の上記目的が達成される。

（1）（A）酸の作用により分解して、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、（B）活性光線または放射線の照射により、脂肪族基の炭素数が6個以上20個以下である、脂肪族スルホン酸、脂肪族カルボン酸あるいは脂肪族アルコールを発生する化合物、及び（C）溶剤を含有することを特徴とする、2000オングストローム～4500オングストロームの膜厚で使用するためのポジ型感放射線性組成物。

（2）（B）の化合物において、発生する、脂肪族基の炭素数が6個以上20個以下である、脂肪族スルホン酸、脂肪族カルボン酸あるいは脂肪族アルコールが、下記一般式（a）で示される化合物であることを特徴とす

る前記(1)に記載のポジ型感放射線性組成物。

【0007】

【化2】



【0008】一般式(a)中、nは5～19の整数を表す。Xは—SO₃—、—COO—又は—O—を表す。

(3) (B)の化合物における脂肪族基が、炭素数が10個以上20個以下の直鎖脂肪族基であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のポジ型感放射線性組成物。

(4) 波長1～250nmの放射線による照射用である、上記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【0009】以下、本発明の好ましい態様を記載する。

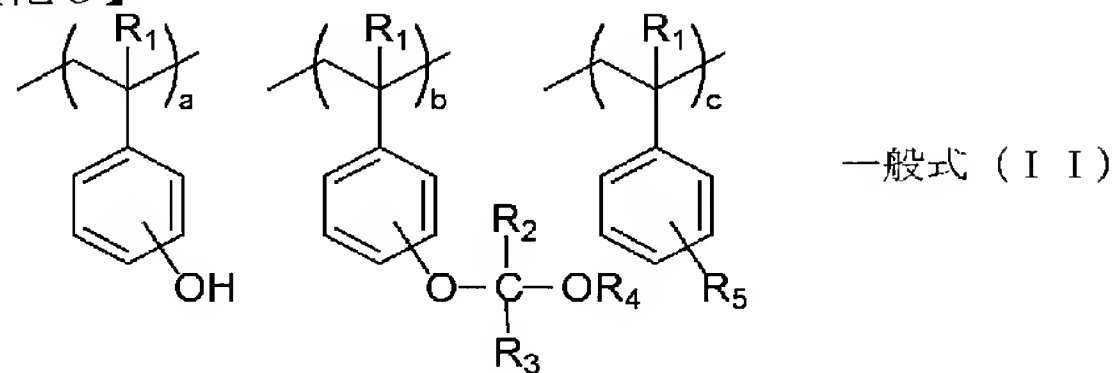
(5) (D)有機塩基性化合物をさらに含有する、上記のポジ型感放射線性組成物。

(6) (E)フッ素系またはシリコン系界面活性剤をさらに含有する、上記のポジ型感放射線性組成物。

(7) 上記(A)成分が下記一般式(II)で表されることを特徴とする、上記のポジ型感放射線性組成物。

【0010】

【化3】

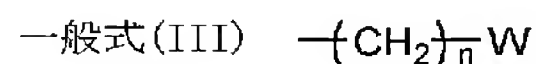


【0011】一般式(II)中、R₁は水素、炭素数1～4個のアルキル基を表す。R₂及びR₃は、各々独立に水素原子、炭素数1～4個のアルキル基を表す。R₄は、炭素数1～10個の直鎖、環状あるいは分岐のアルキル基を表す。R₅は、炭素数1～6の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基を表す。またR₃とR₄とが結合して5又は6員環を形成してもよい。0<a<1、0<b<1、0≤c<1、a+b+c=1を満たす。

(8) 上記(A)成分が、上記一般式(II)における、R₄が下記一般式(III)で表される酸分解性ユニットを含有することを特徴とする上記のポジ型感放射線性組成物。

【0012】

【化4】



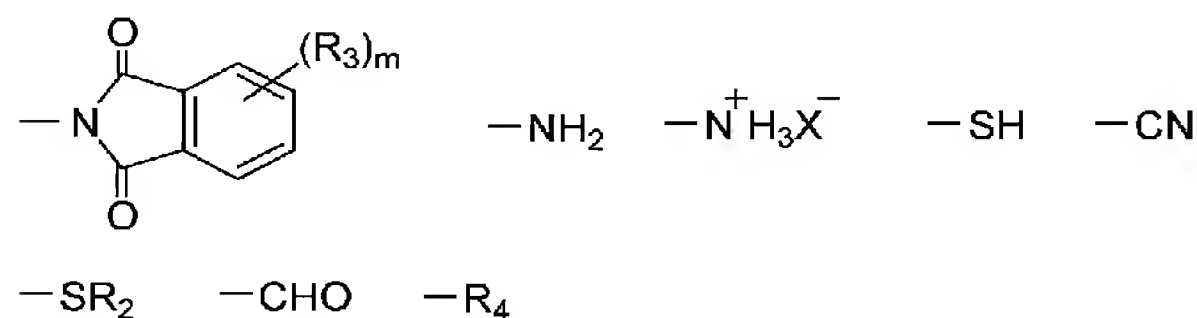
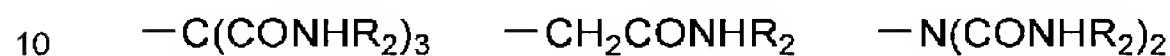
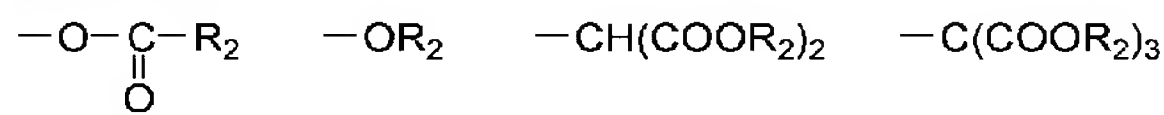
【0013】Wは、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子及び珪素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子と少なくとも一つの炭素原子を含有する有機基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の環状アルキル基を表す。nは1～4の整数を表す。

(9) 前記Wが下記置換基群(IV)から選ばれる一つであることを特徴とする、前記のポジ型フォトレジスト組成物。

【0014】

【化5】

置換基群(IV)

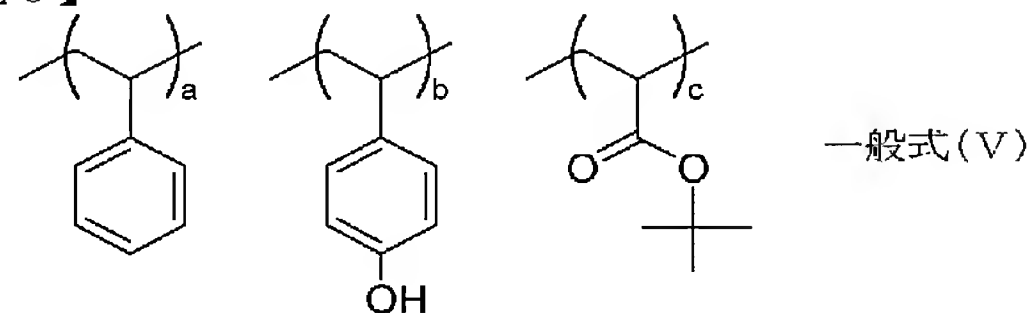


【0015】置換基群(IV)中、R₂は、水素原子、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、炭素数2～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルケニル基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換のアラルキル基を表す。R₃は、水素原子、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルキル基、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、水酸基、又はシアノ基を表す。Xは、ハロゲン原子を表す。R₄は、置換あるいは無置換のアリール基、又は、置換あるいは無置換の炭素数3～15個の環状アルキル基を表す。mは、1～4の自然数である。

(10) 前記(A)成分が下記一般式(V)で表されることを特徴とする、前記のポジ型感放射線性組成物。

【0016】

【化6】



【0017】0<a<1、0<b<1、0≤c<1、a+b+c=1を満たす。

【0018】前述のごとく、現在のパターン寸法の微細化に伴い、アスペクト比の要求からレジスト膜厚を薄膜化することは、性能上有利であり、特に0.15μm以下の微細パターンを精度よく形成するには、膜厚2000～4500オングストローム程度の薄膜を均一に製膜することが一般的となっている。本発明においては、膜厚を2000～4500オングストロームの薄膜で使用した際に、解像力、デフォーカスラチチュード(DOF)、ラインエッジラフネス(LER)が改善できるポジ型感放射線性組成物を見出した。これは、本発明における(B)成分、同一分子中に親水ユニットと疎水ユニ

ットを併せ持つような、例えば炭素数が6から20個の直鎖の脂肪族スルホン酸、カルボン酸又はアルコールを発生する化合物を用いることにより、未露光部の溶解速度が十分に抑制され露光部の溶解速度が促進された結果、上記目的が達成されたものと推測する。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、まずこれらポジ型感光放射線性組成物に含有される化合物、樹脂等の成分について詳細に説明する。

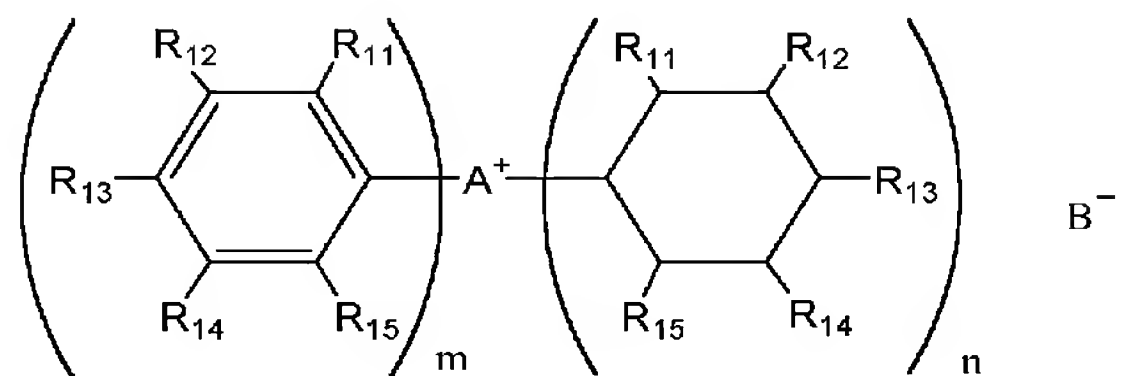
【0020】〔1〕活性光線または放射線の照射により、脂肪族基の炭素数が6個以上20個以下である、脂肪族スルホン酸、脂肪族カルボン酸あるいは脂肪族アルコールを発生する化合物（（B）成分）

発生する、脂肪族基の炭素数が6個以上20個以下の脂肪族スルホン酸、脂肪族カルボン酸あるいは脂肪族アルコールとしては、各々、 $R-SO_3H$ 、 $R-COOH$ 、 $R-OH$ （ここで、 R は炭素数が6個～20個の脂肪族基を表す。）で表すことができる。ここで、上記脂肪族基の炭素数としては好ましくは10～20個であり、より好ましくは10～18個、特に好ましくは10～15個である。ここで、炭素数が6個～20個の脂肪族基としては、炭素数が6個～20個の、直鎖あるいは分岐アルキル基であることが好ましく、好ましくは炭素数が6個～20個の直鎖アルキル基であり、即ち上記一般式

（a）で示される化合物である。また、（B）成分としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族カルボン酸を発生する化合物が好ましい。一方、（B）の化合物としては、上記スルホン酸、カルボン酸あるいはアルコールに由来するアニオン部とカチオン部とからなるオニウム塩が好ましい。このようなオニウム塩としては、下記一般式（a I）で示されるオニウム塩である。

【0021】

【化7】 (aI)



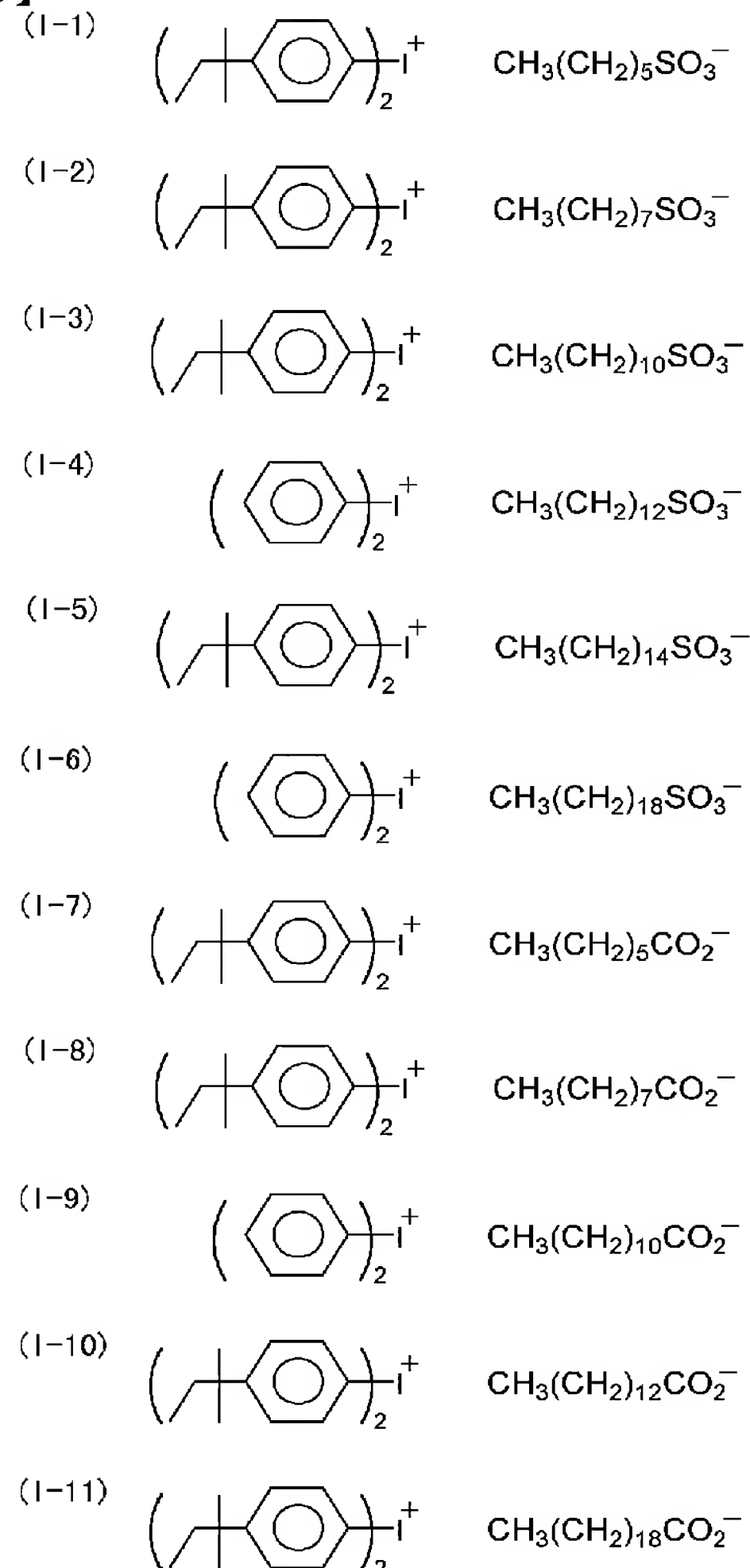
【0022】一般式（a I）中、 $R_{11} \sim R_{15}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐又は環状アルキル基、直鎖、分岐又は環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_0$ を表す。 R_0 は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、又はアリール基を表す。 A^+ は、 S^+ 又は I^+ を表す。 m は2又は3を表す。 n は0又は1を表す。 B^- は、 $R-SO_3^-$ 、 $R-COO^-$ 、又は $R-O^-$ を表す。 R は前記と同義である。

【0023】一般式（a I）中、 $R_{11} \sim R_{15}$ の直鎖、分岐又は環状アルキル基としては、一般的に炭素数1～1

0、好ましくは炭素数1～4、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 t -ブチル基等が挙げられる。 $R_{11} \sim R_{15}$ の直鎖、分岐又は環状アルコキシ基としては、一般的に炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基が挙げられる。 R_0 の直鎖、分岐又は環状アルキル基としては、一般的に炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 t -ブチル基等が挙げられる。 R_0 のアリール基としては、一般的に炭素数6～15、好ましくは炭素数6～10、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基等が挙げられる。 B^- は、 $R-SO_3^-$ であることが好ましい。 A^+ は、 S^+ が好ましい。 m は、3が好ましい。以下に、（B）成分としての具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】

【化8】

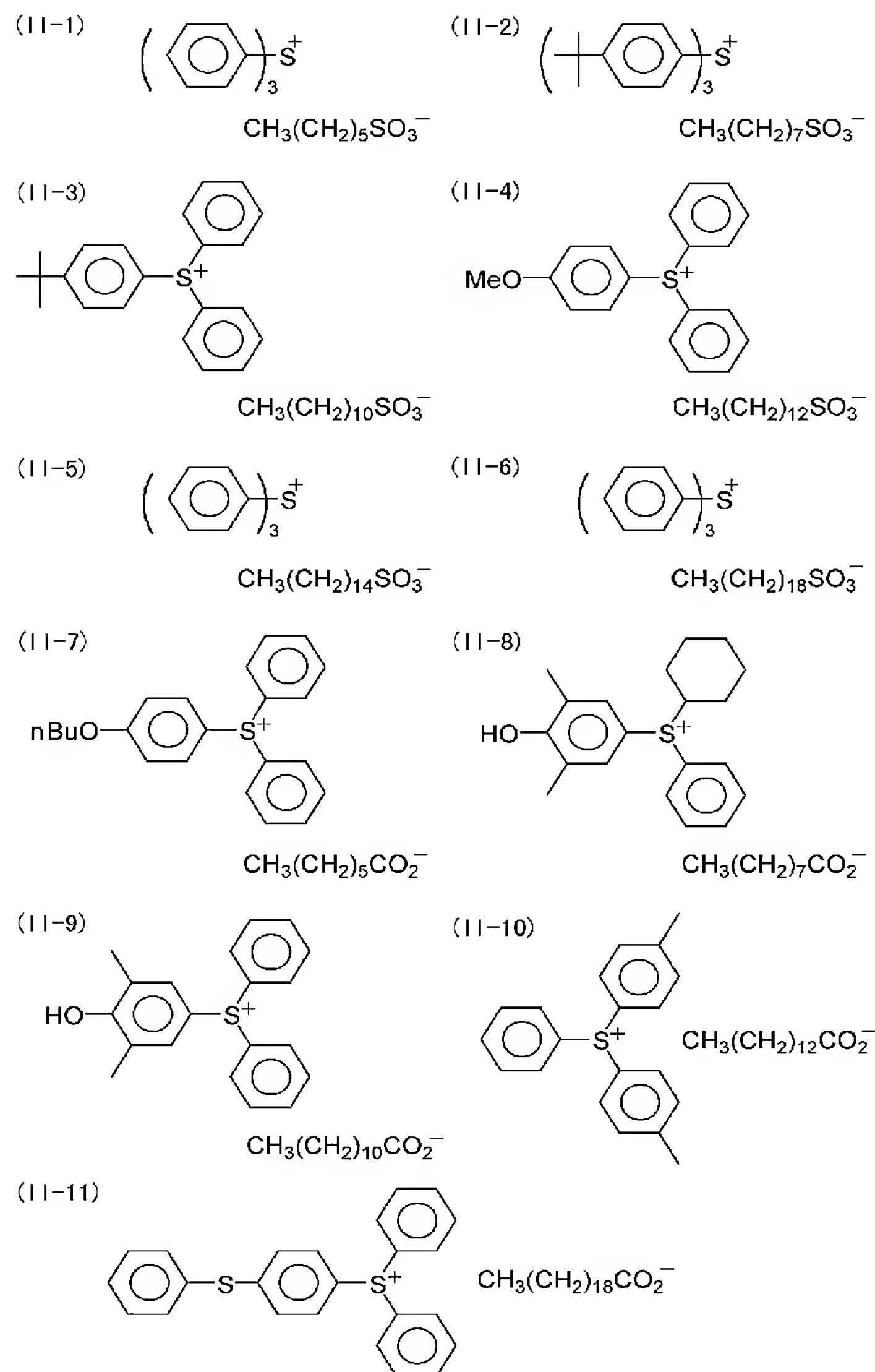


【0025】

【化9】

7

8



【0026】成分（B）の化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

【0027】上記（B）成分である、一般式（a1）で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸又はスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。また、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸又はスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩又はスルホン酸塩に

変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩又はスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸又はスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0028】〔2〕併用してもよい光酸発生剤

本発明においては、上記（B）成分以外の他の光酸発生剤を併用してもよい。併用してもよい光酸発生剤としては、上記以外の、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0029】また、その他の併用し得る光酸発生剤とし

ては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレンニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物も併用することができる。

【0030】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も併用することができる。

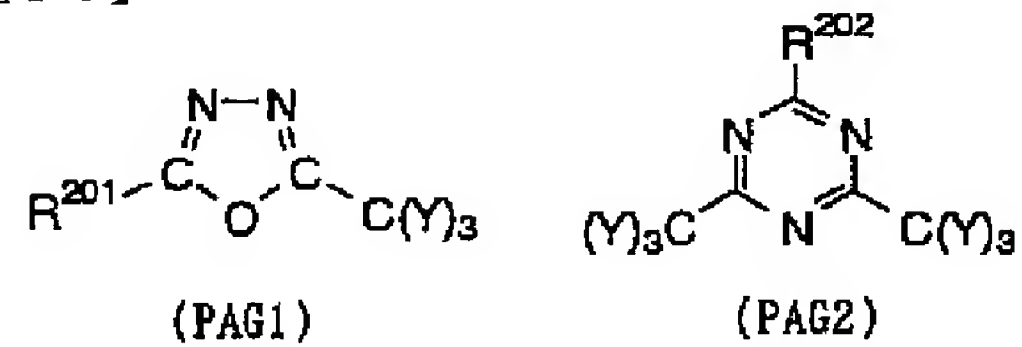
【0031】上記光酸発生剤の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG

1) で表されるオキサゾール誘導体又は下記一般式(PAG2) で表されるS-トリアジン誘導体。

【0032】

【化10】



【0033】式中、R²⁰¹ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基を、R²⁰² は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃を示す。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

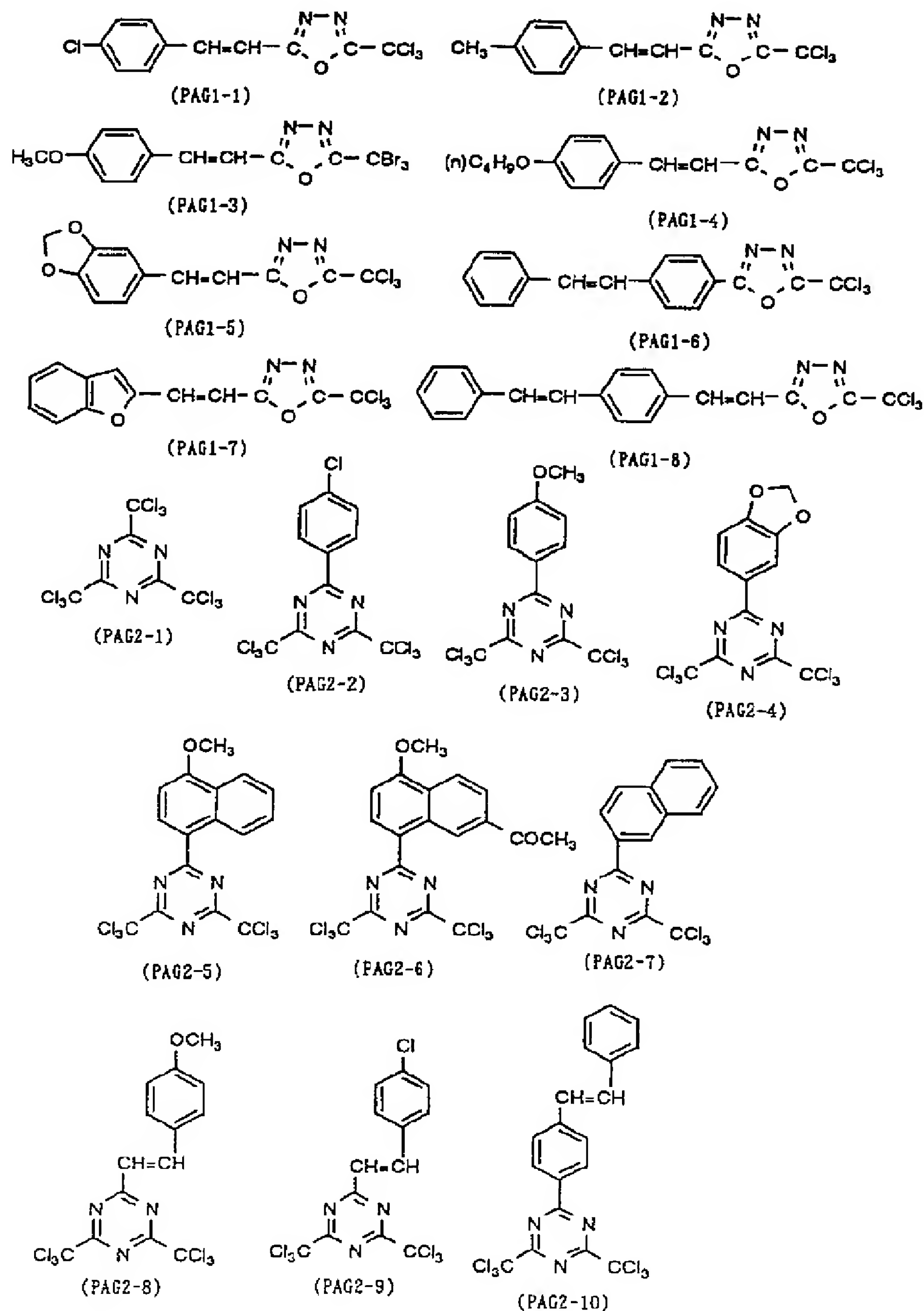
【0034】具体的には以下の化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

【化11】

11

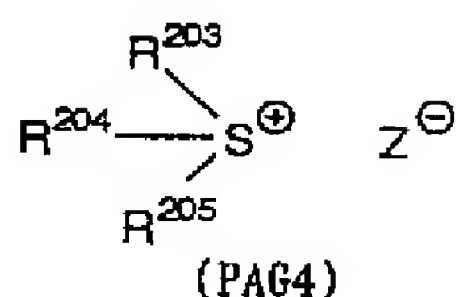
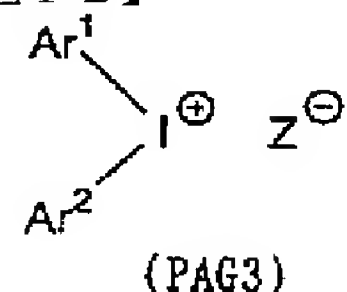
12



【0036】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0037】

【化12】



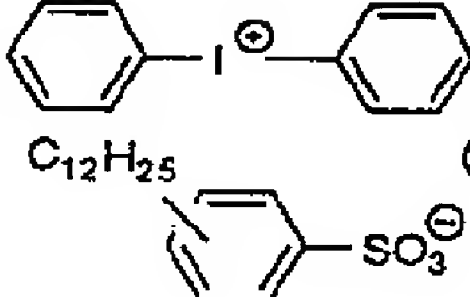
【0038】式中、Ar¹、Ar²は、各々独立に、置換

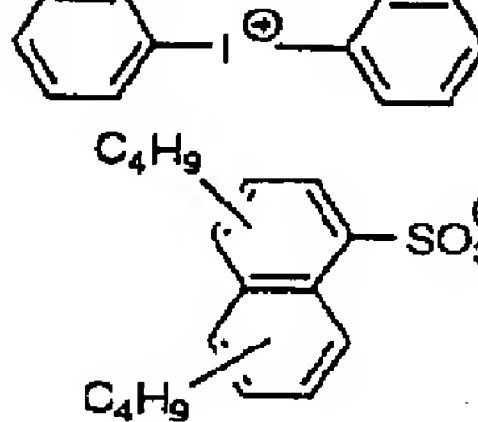
もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

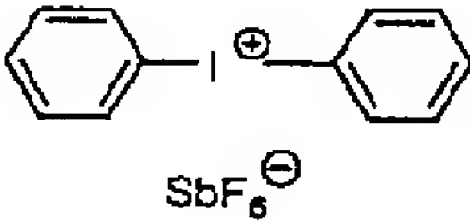
【0039】Z⁻は対アニオンを示し、例えば、BF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これら

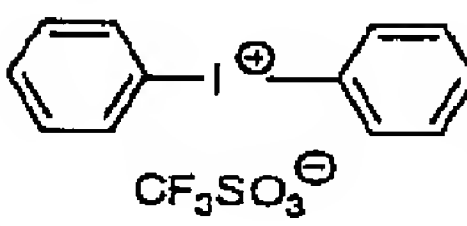
【００４１】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

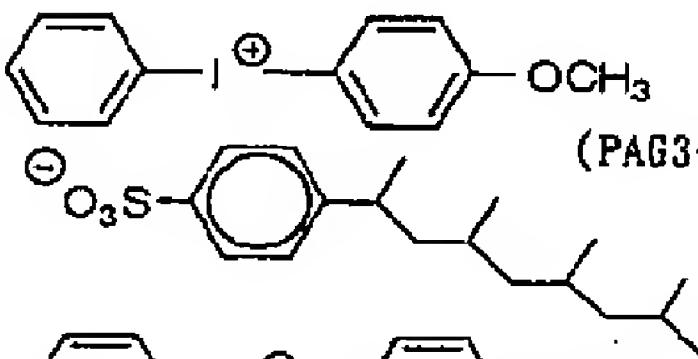
【0 0 4 2】

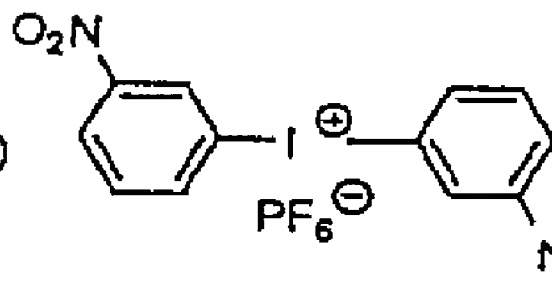

 (PAG3-1)

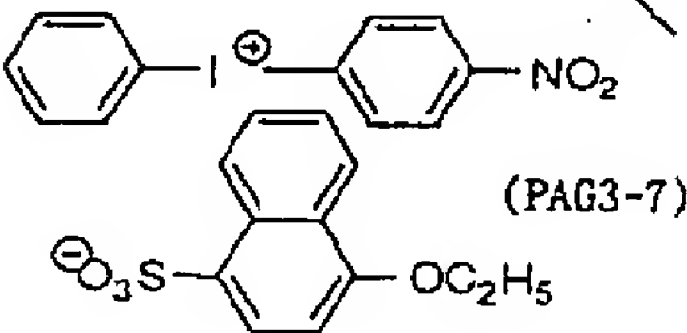

 (PAG3-2)

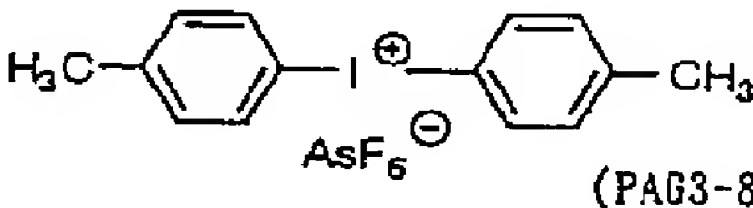

 (PAG3-3)

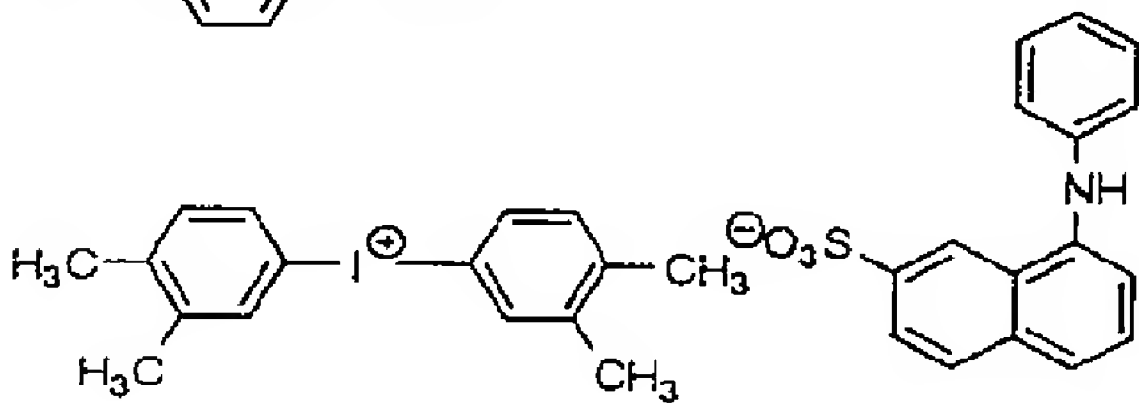

 (PAG3-4)

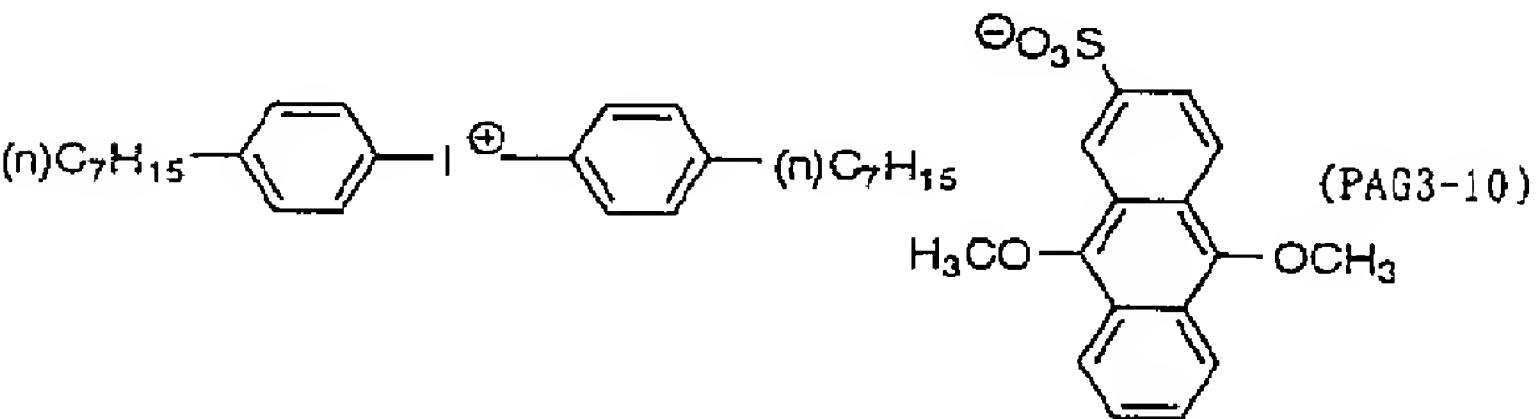

 (PAG3-5)

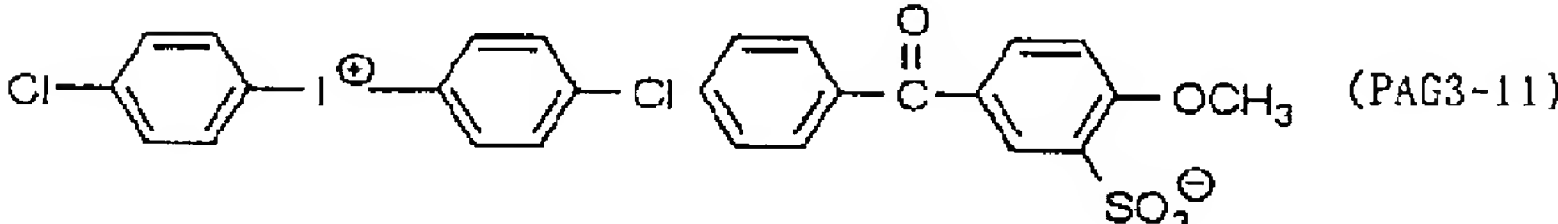

 (PAG3-6)


 (PAG3-7)


 (PAG3-8)


 (PAG3-9)

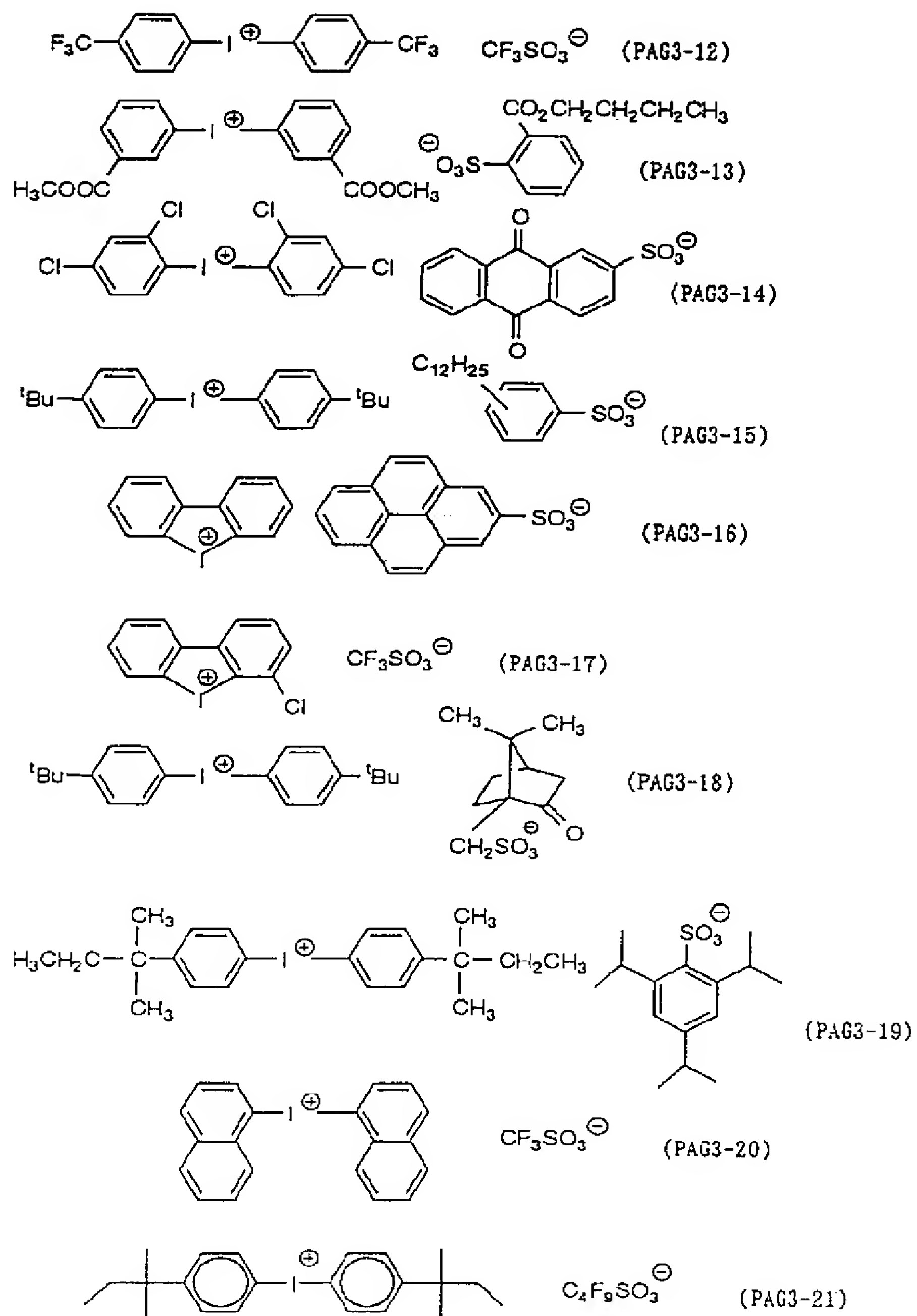

 (PAG3-10)


 (PAG3-11)

40 【化 1 4】

15

16

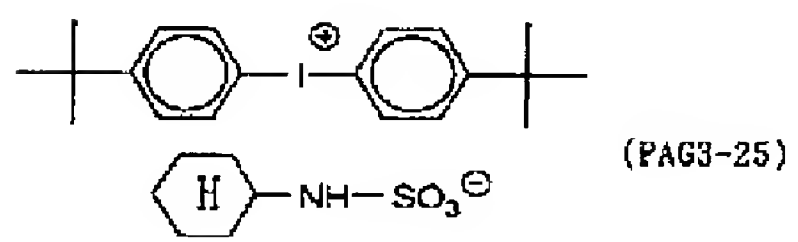
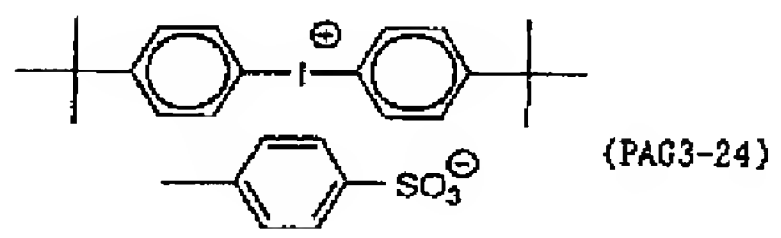
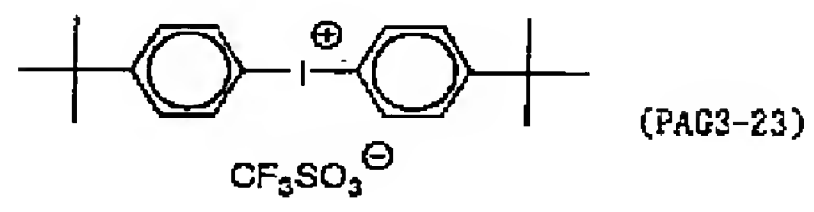
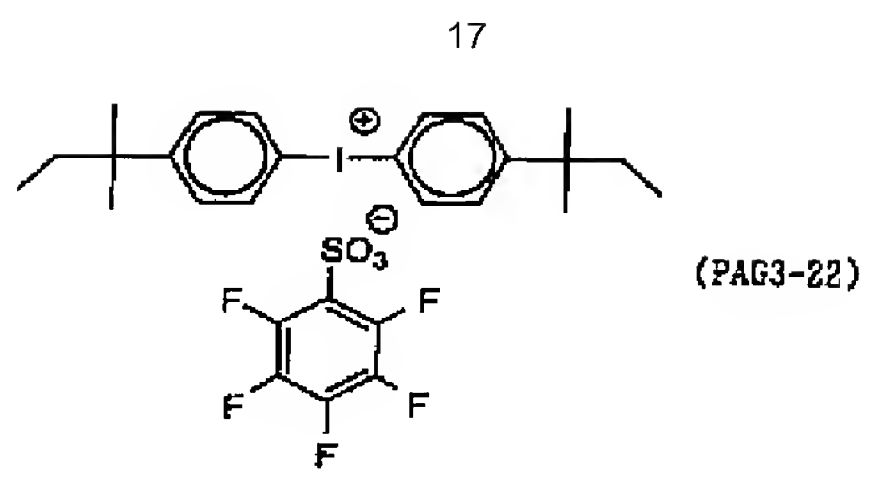


【0044】

【化15】

40

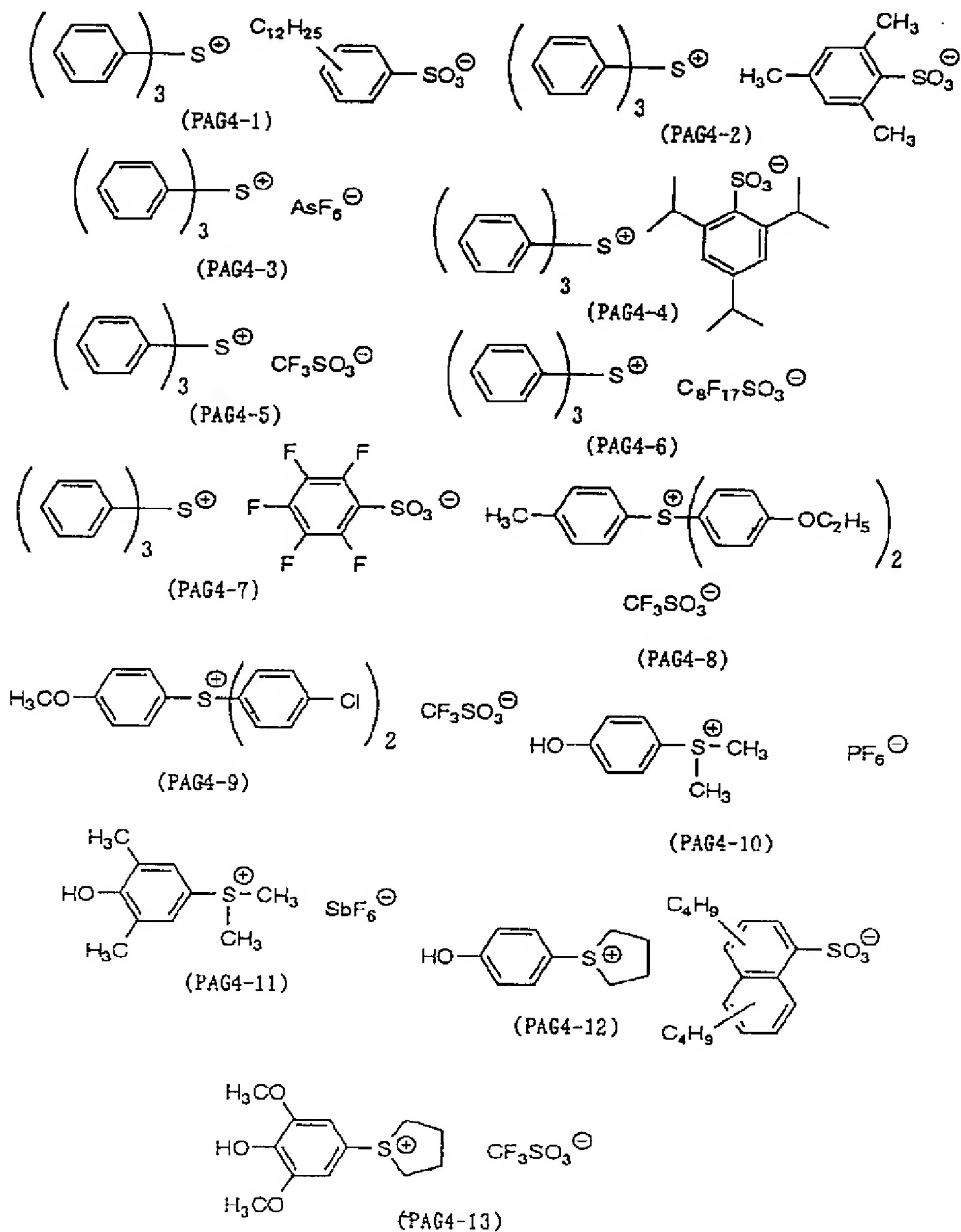
50



【 0 0 4 5 】
【 化 1 6 】

19

20

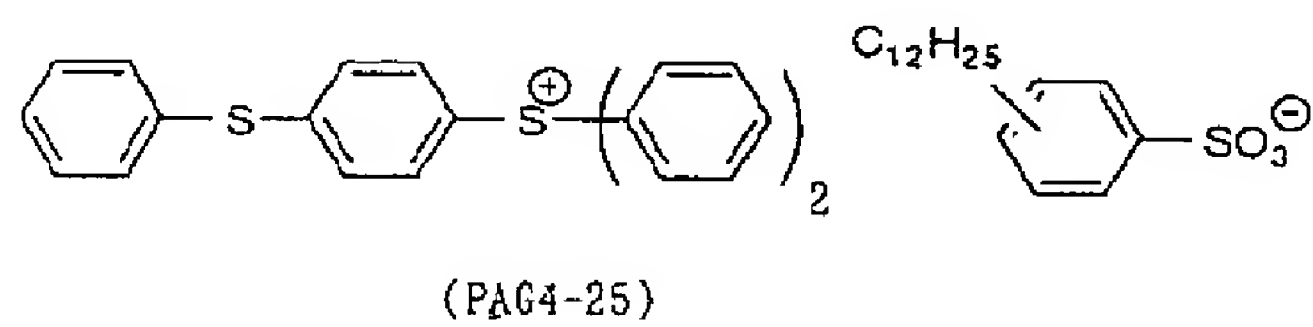
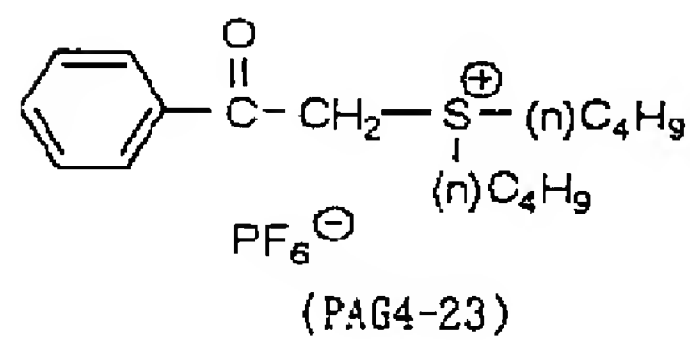
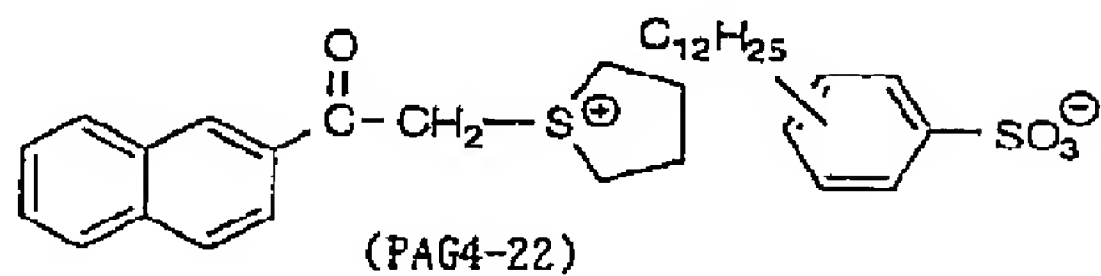
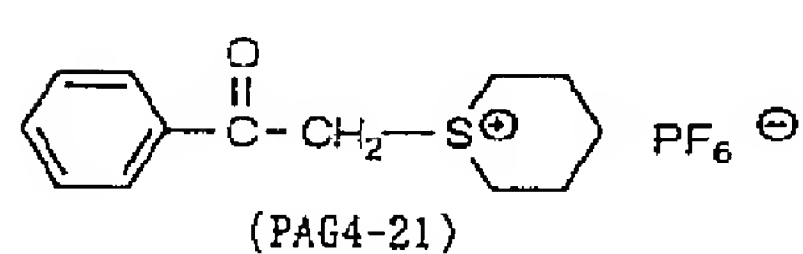
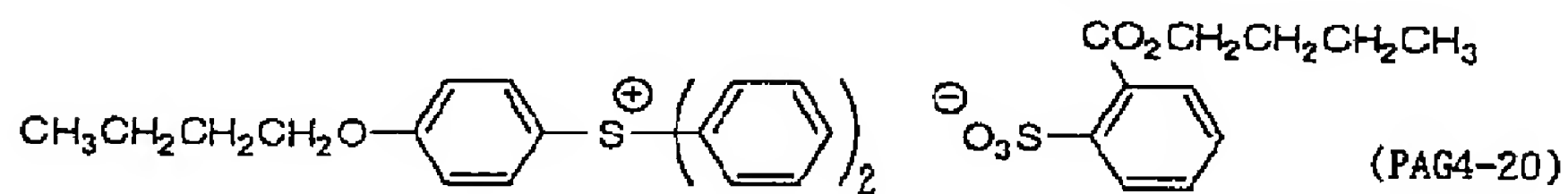
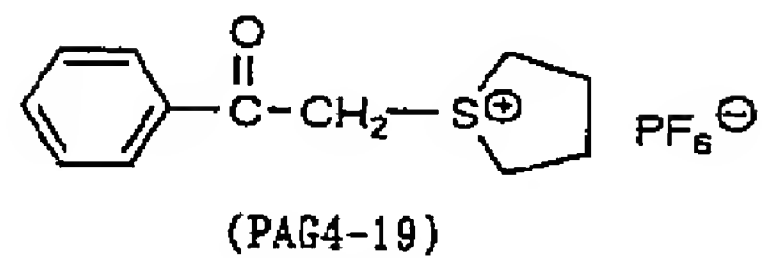
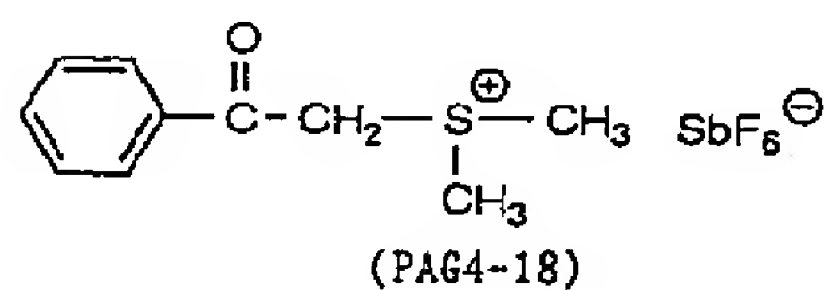
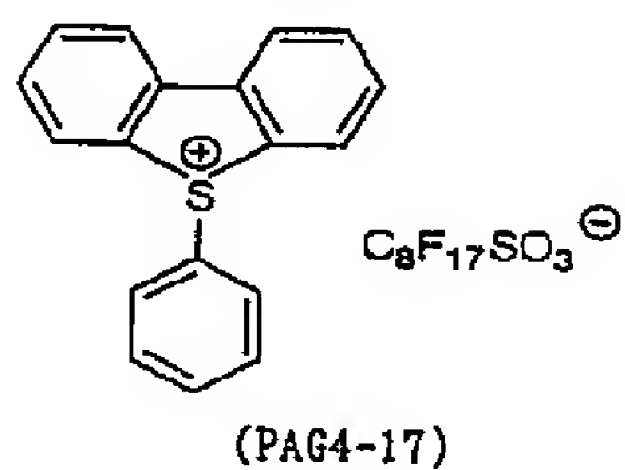
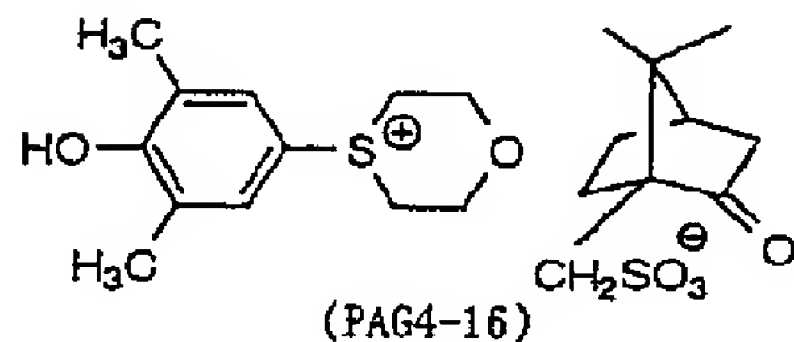
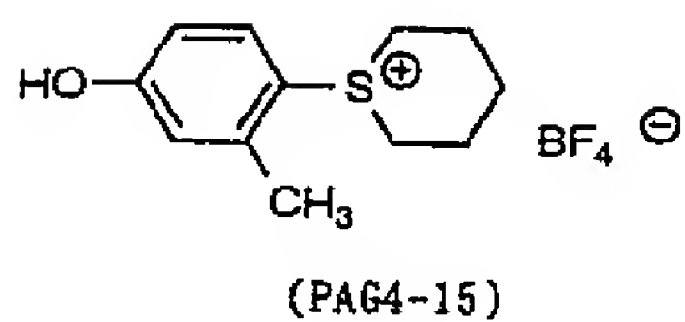
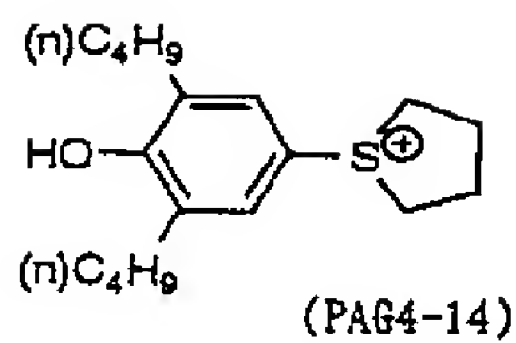


【0046】

【化17】

21

22

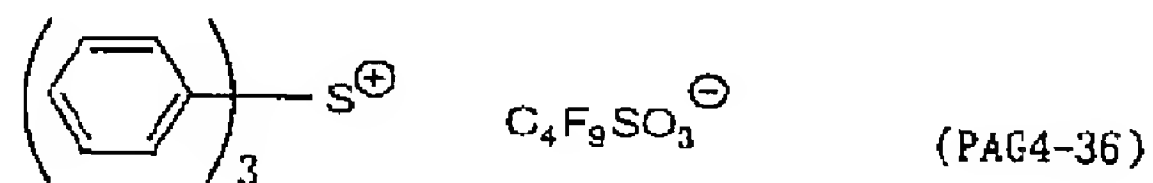
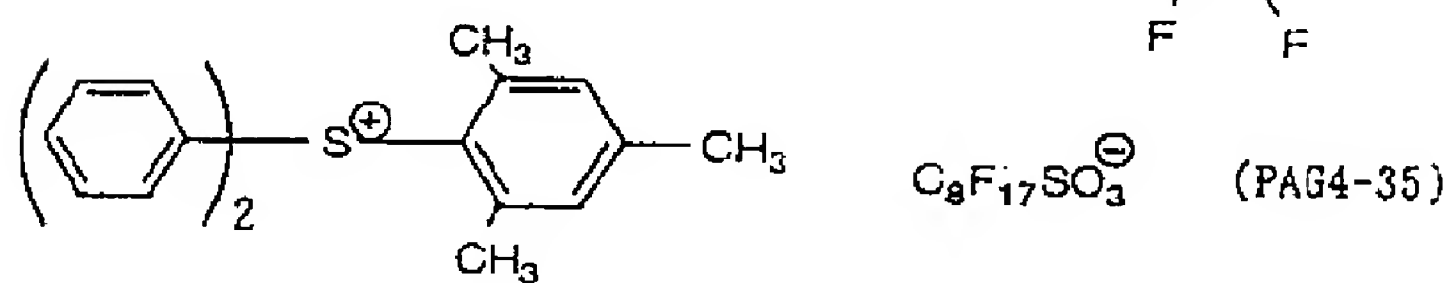
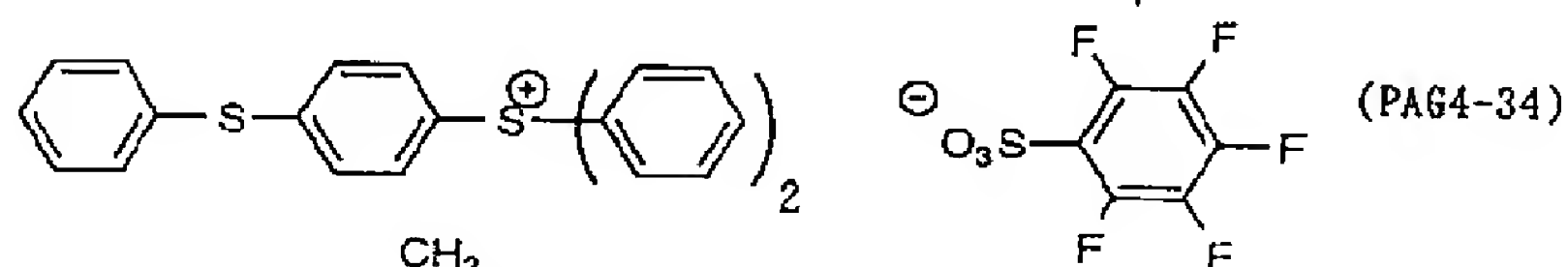
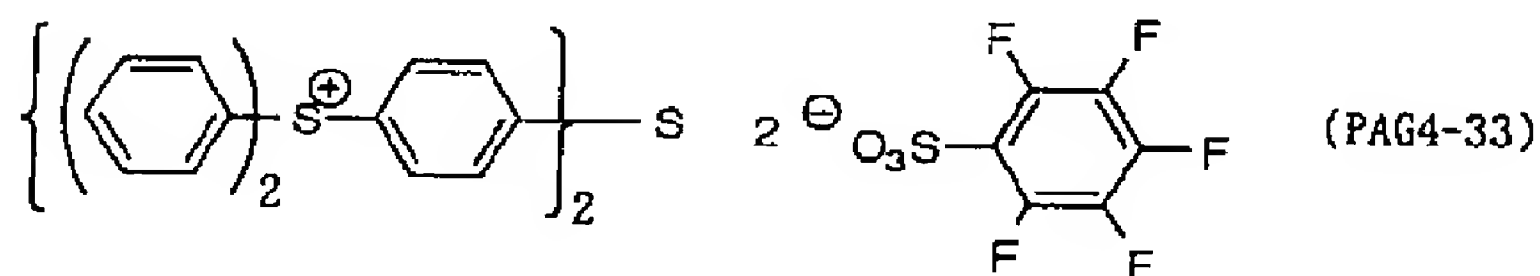
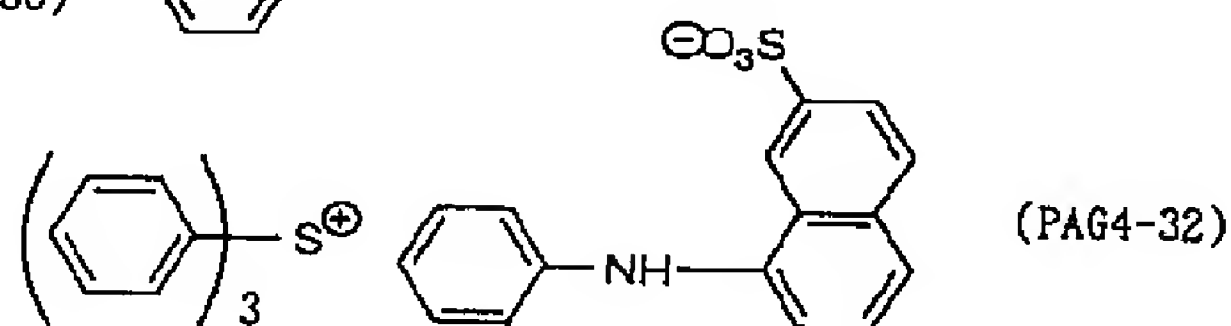
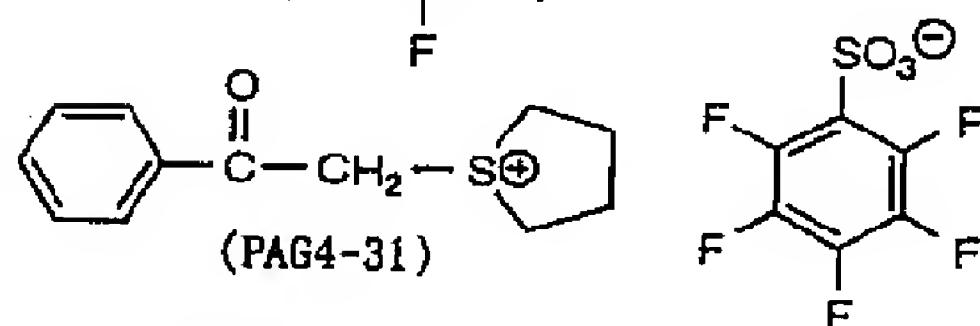
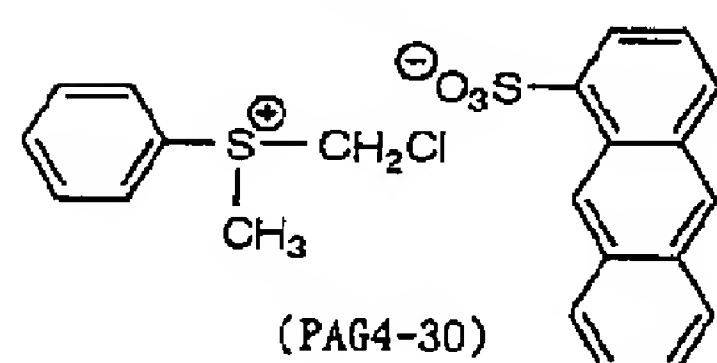
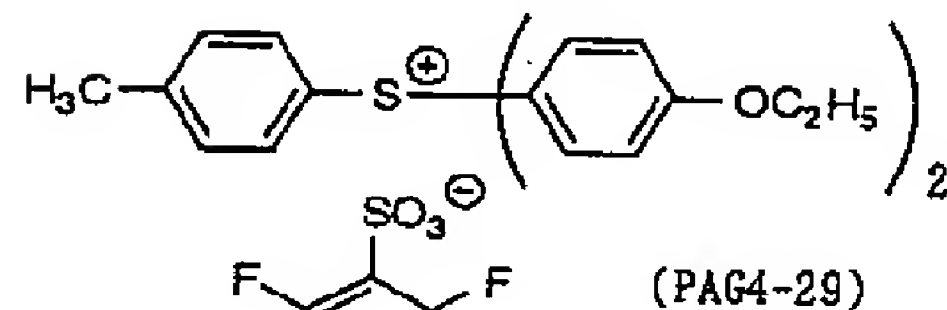
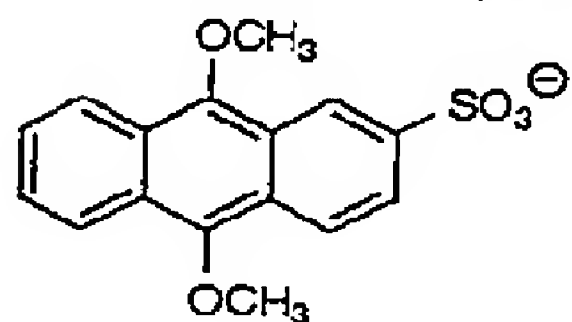
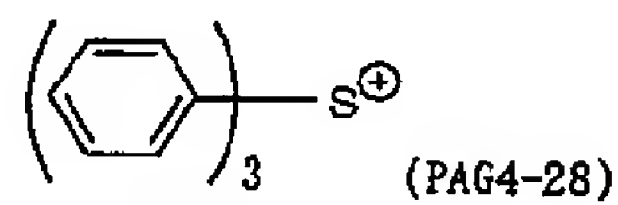
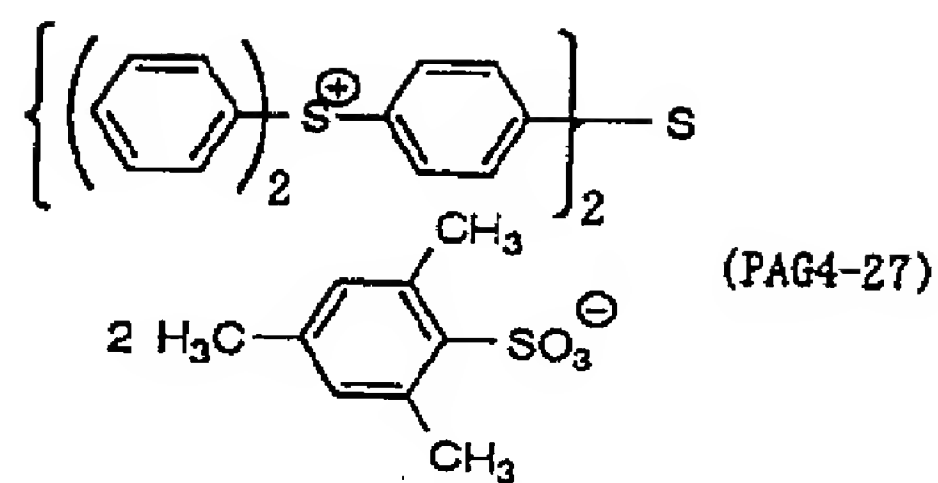
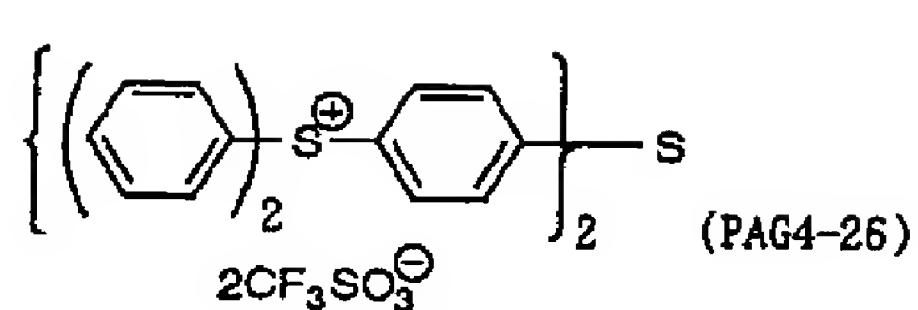


【0047】

【化18】

23

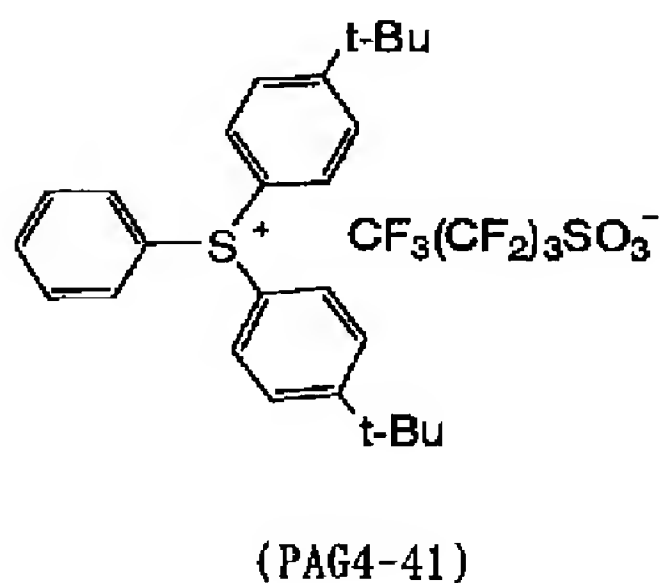
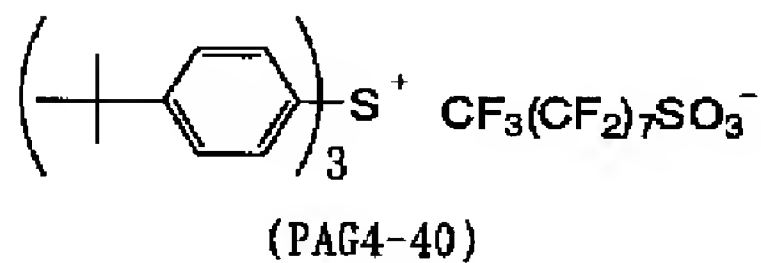
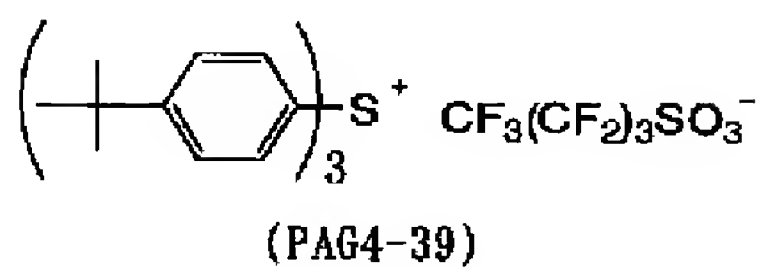
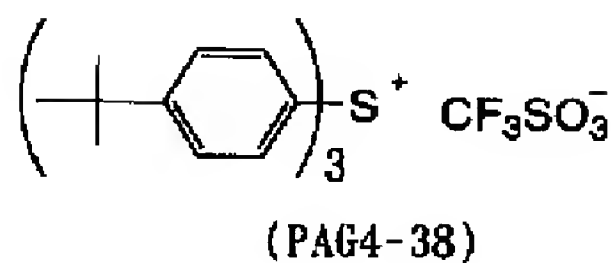
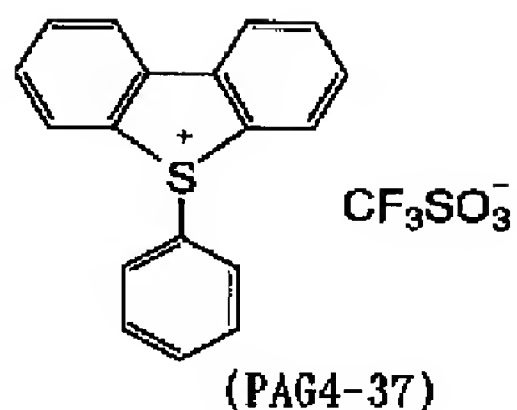
24



【0048】

【化19】

25



26

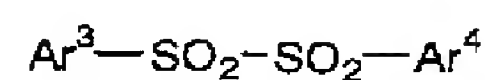
【0049】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

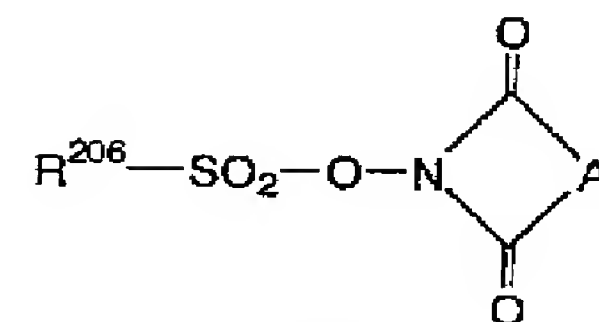
【0050】

【化20】

10



(PAG5)



(PAG6)

【0051】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

20

【0052】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0053】

【化21】

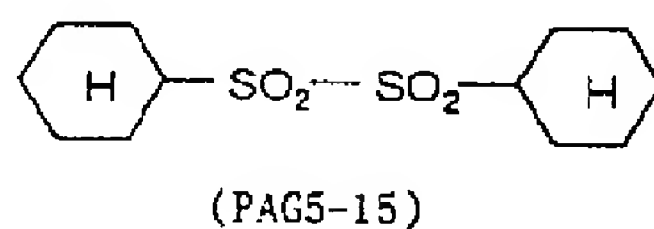
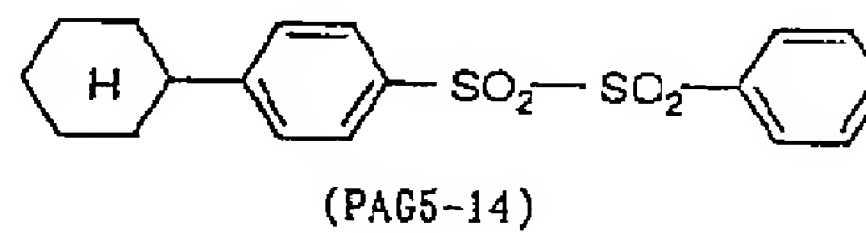
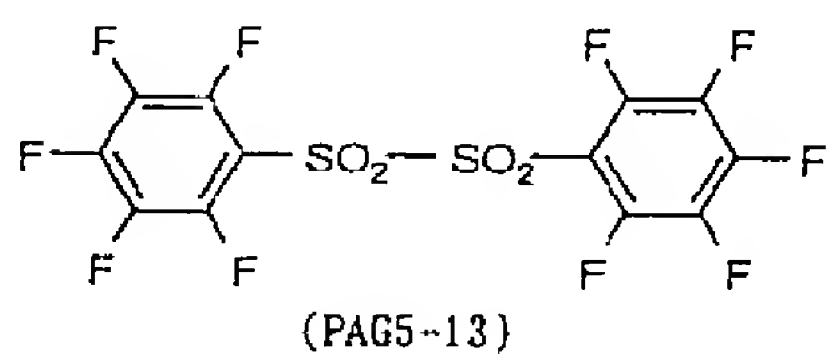
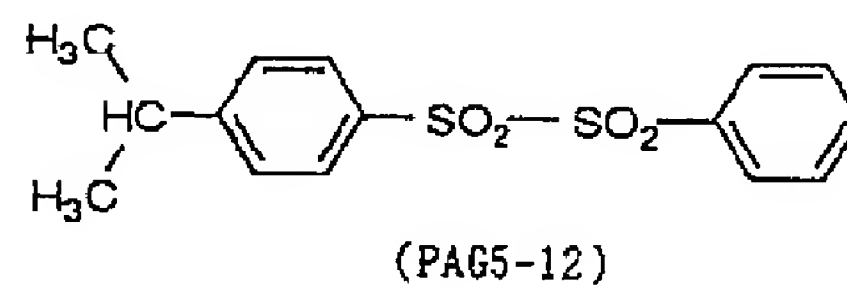
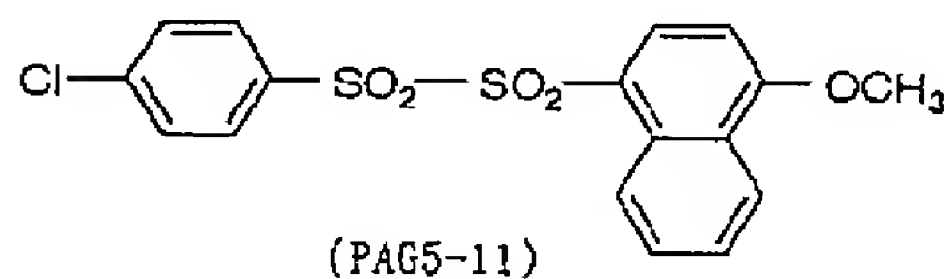
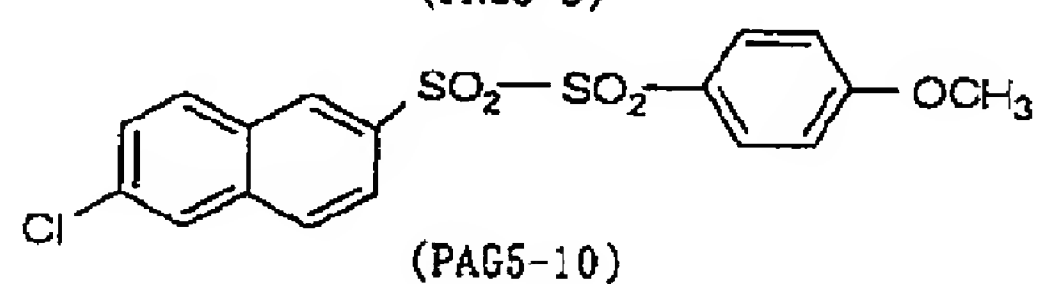
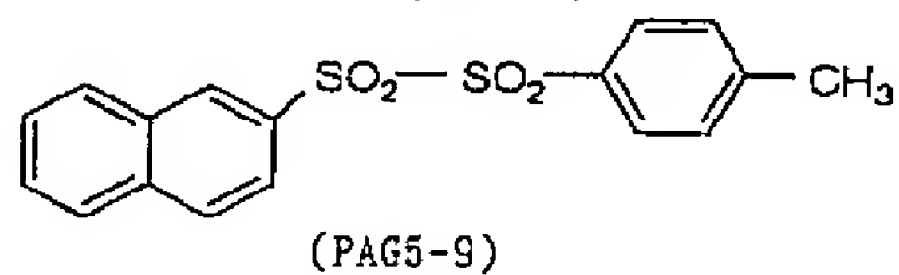
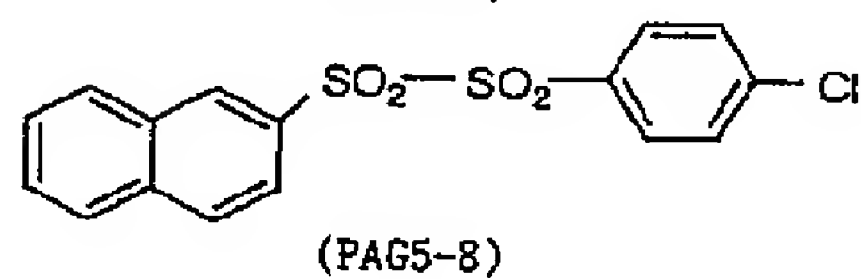
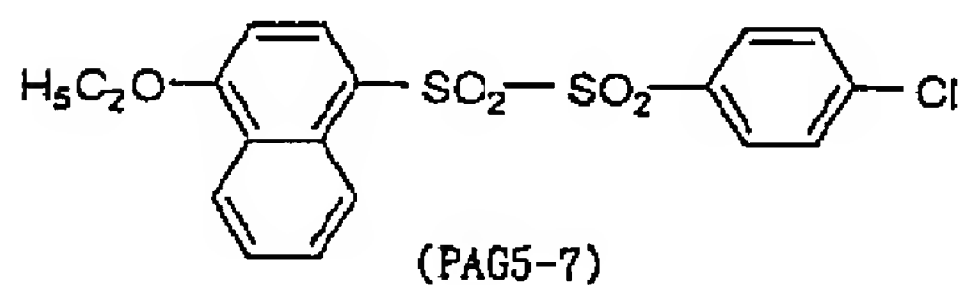
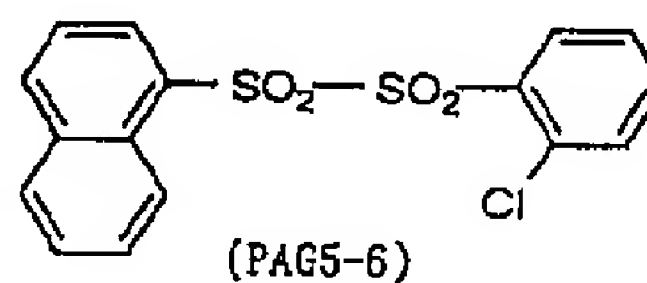
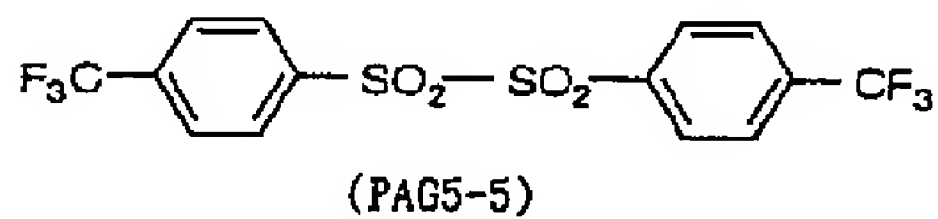
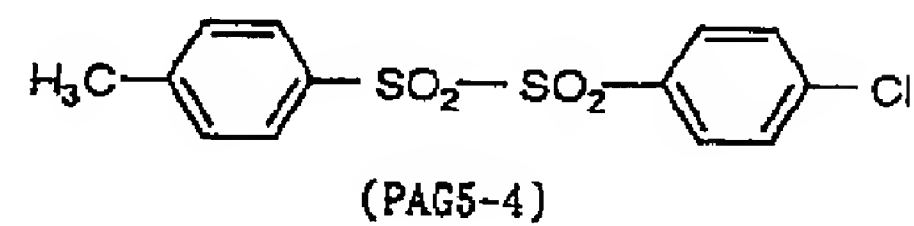
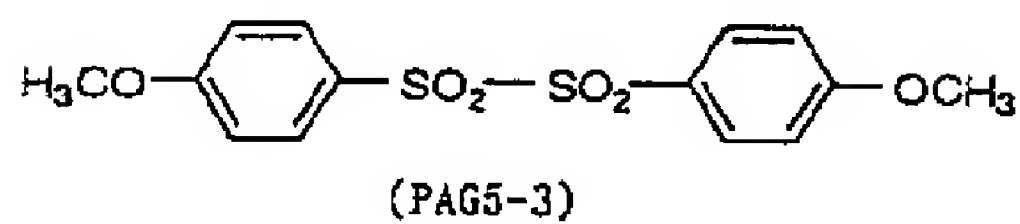
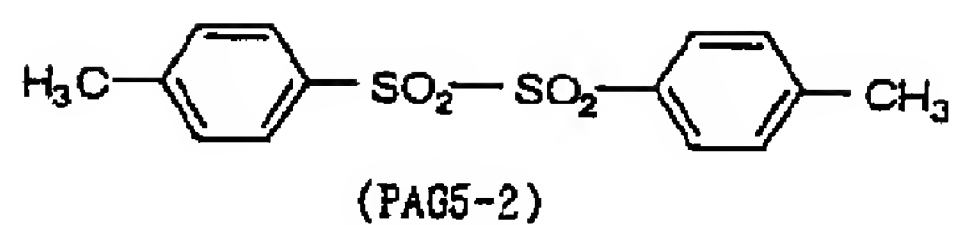
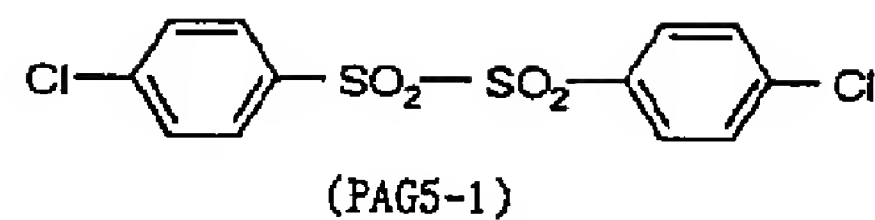
30

40

50

27

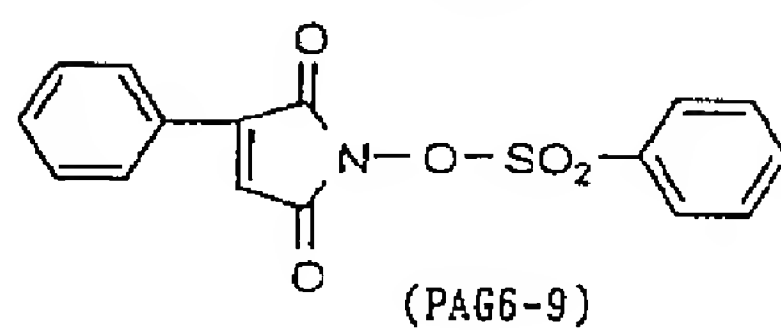
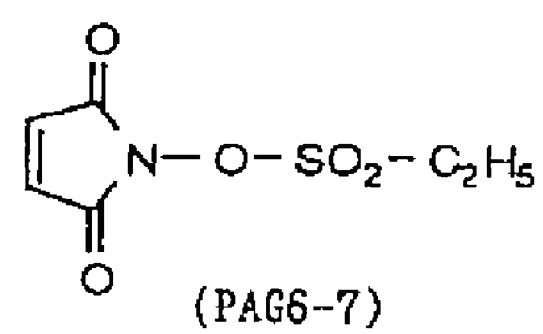
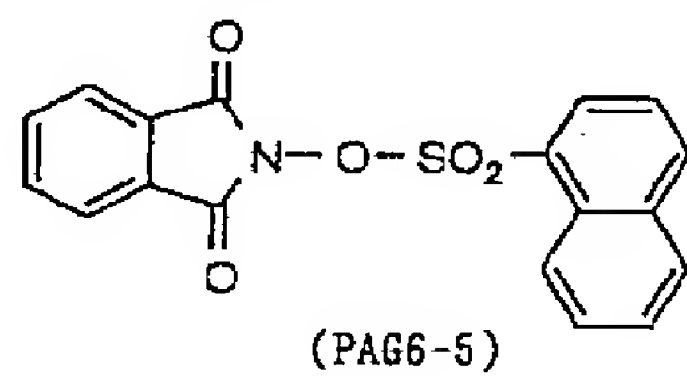
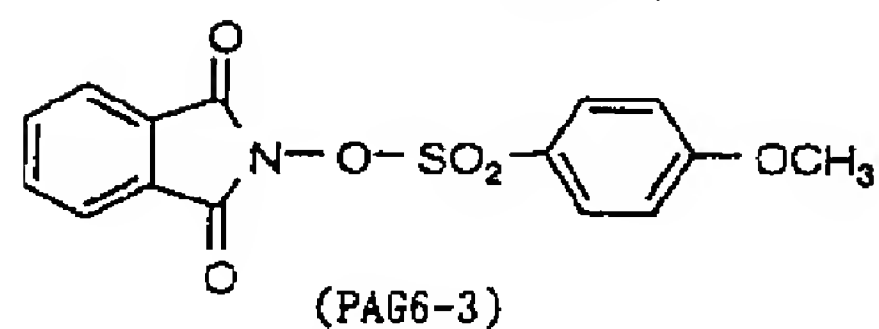
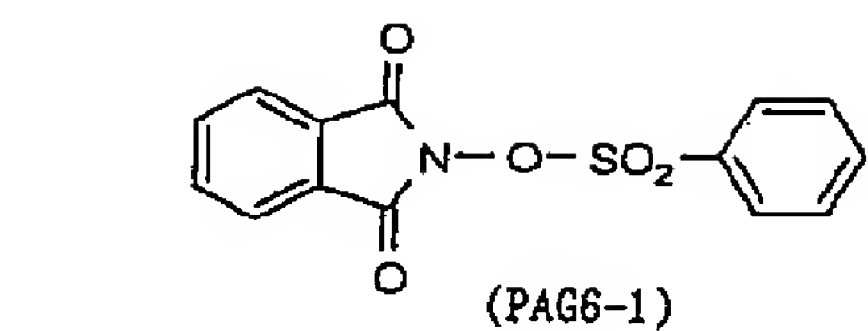
28



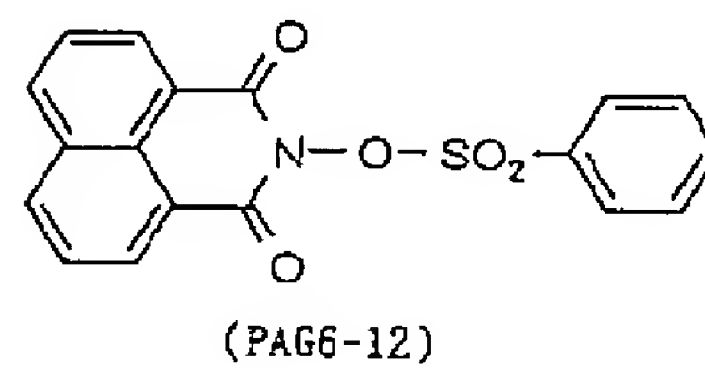
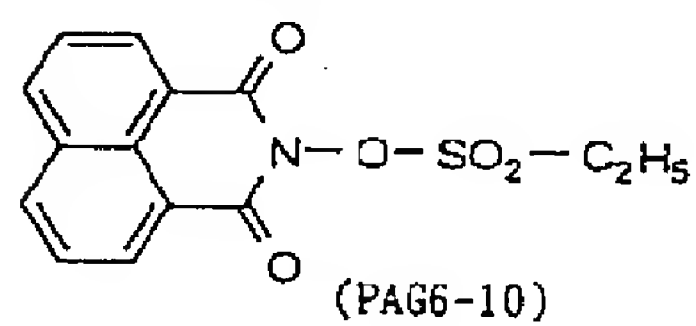
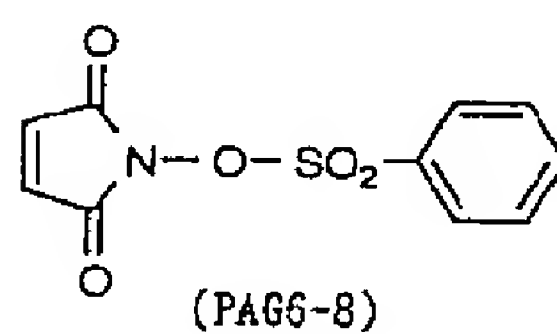
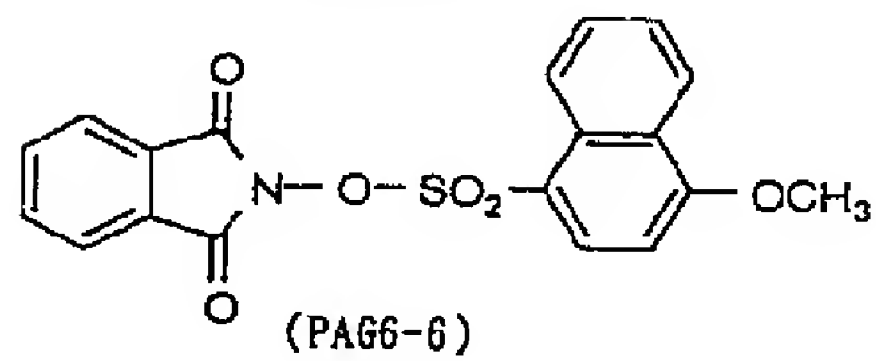
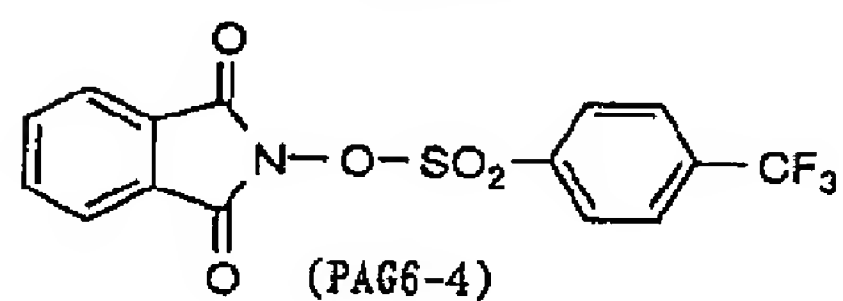
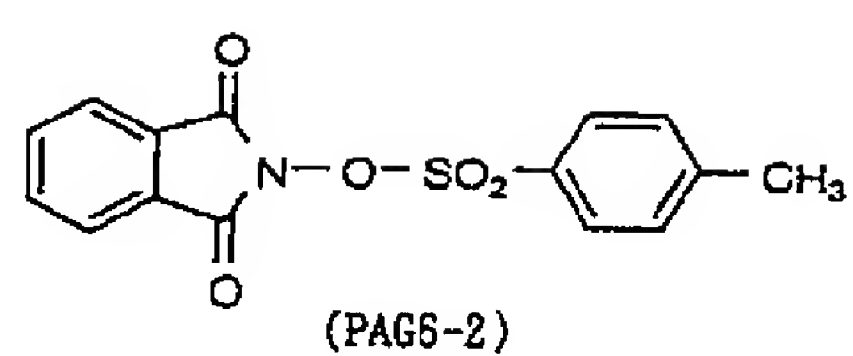
【0054】

【化22】

29



30



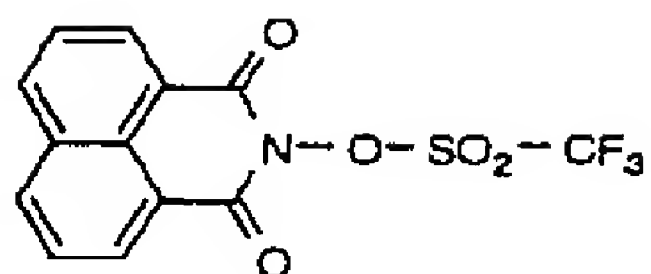
【0055】

【化23】

40

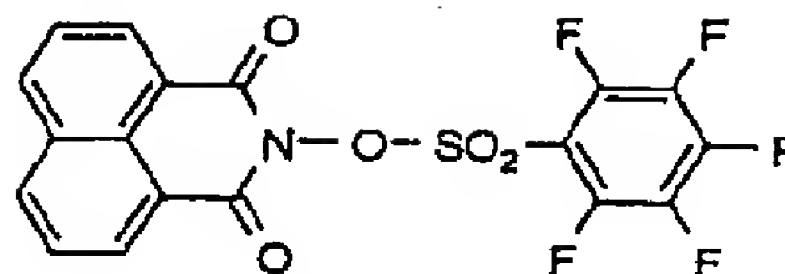
50

31

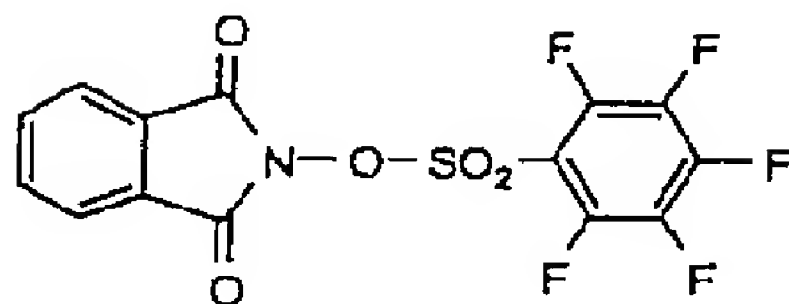


(PAG6-13)

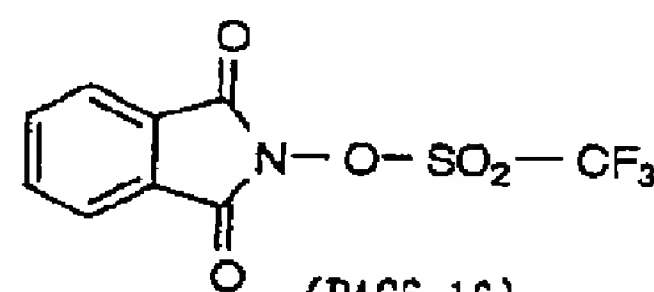
32



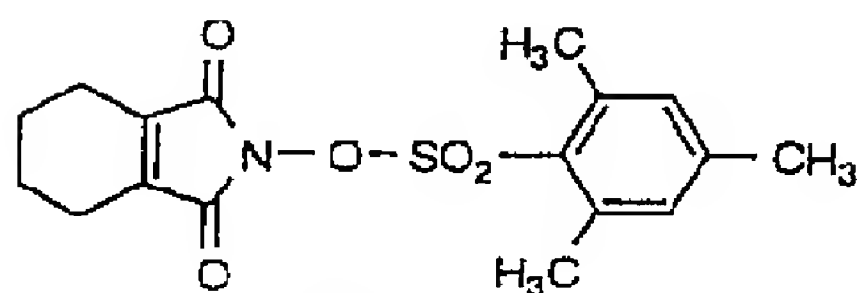
(PAG6-14)



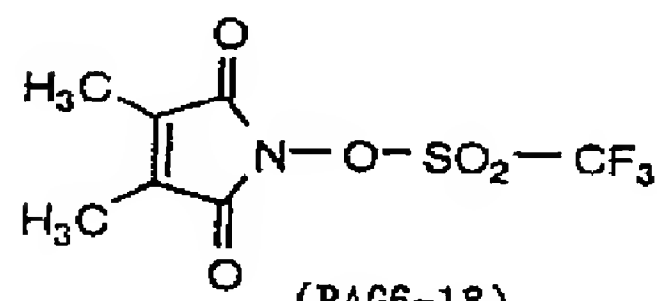
(PAG6-15)



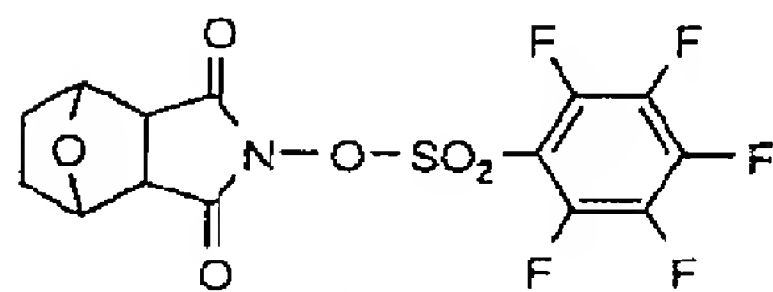
(PAG6-16)



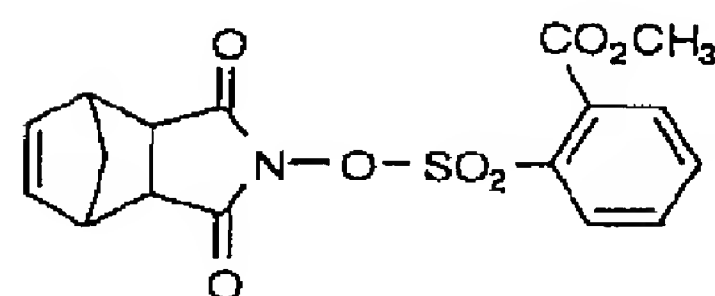
(PAG6-17)



(PAG6-18)



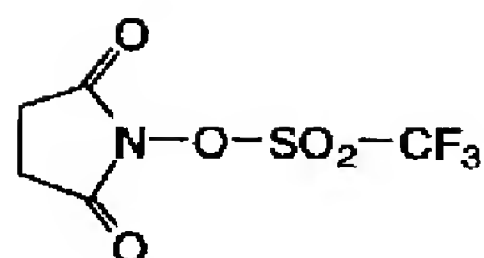
(PAG6-19)



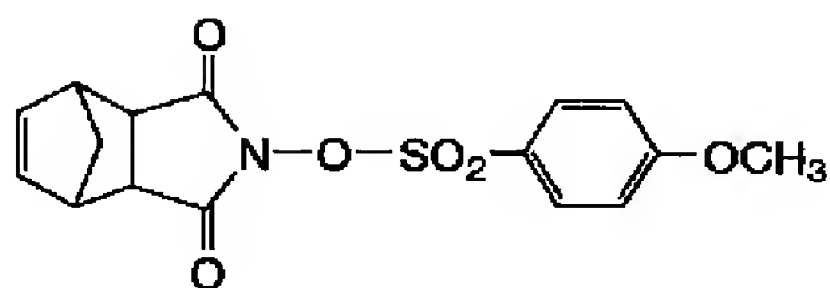
(PAG6-20)

【0056】

【化24】



(PAG6-21)

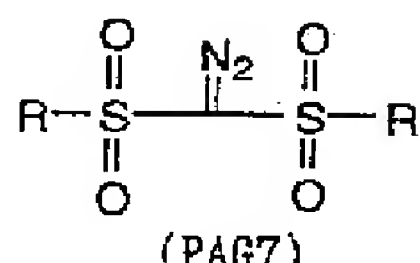


(PAG6-22)

【0057】(4) 下記一般式(PAG7)で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0058】

【化25】



(PAG7)

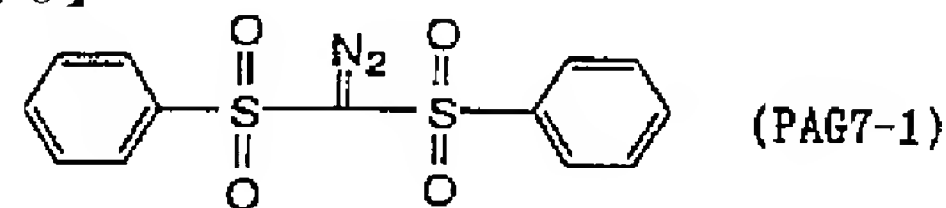
基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0060】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

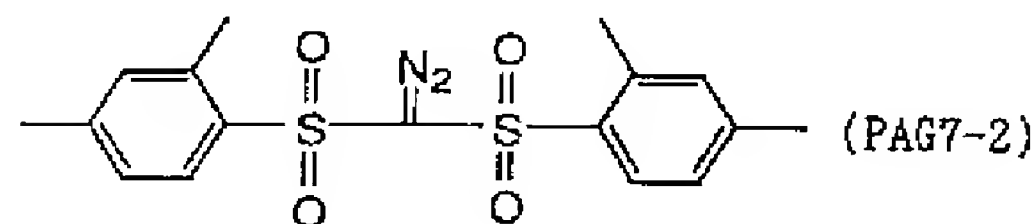
【0061】

30

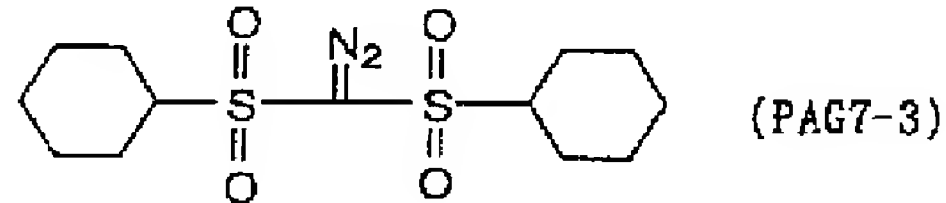
【化26】



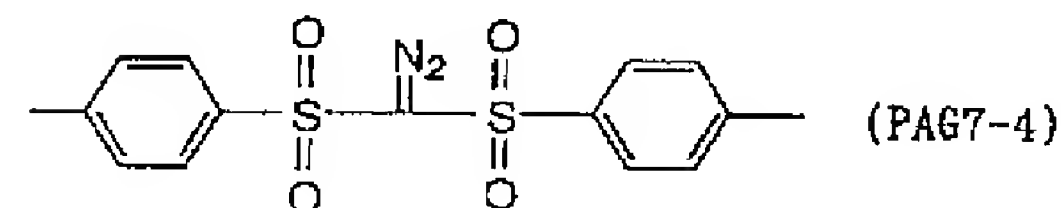
(PAG7-1)



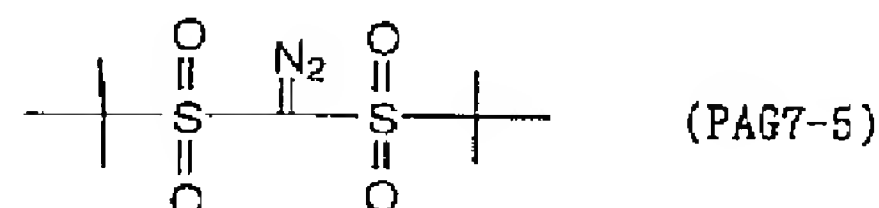
(PAG7-2)



(PAG7-3)



(PAG7-4)



(PAG7-5)

【0059】式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル

50

【0062】本発明において、上記(B)成分を含む光酸発生剤の全添加量は、組成物中の固形分を基準とし

て、通常0.1～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.5～20重量%、更に好ましくは1～10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.1重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルが悪化したり、プロセスマージンが狭くなり好ましくない。上記(B)成分の添加量は、光酸発生剤の全添加量を基準として、通常1～100重量%の範囲で用いられ、好ましくは10～80重量%、更に好ましくは20～75重量%の範囲で使用される。

【0063】〔3〕(A)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂
(A)成分)

(A)成分は、酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸で分解しうる基ともいう)を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す(R^0 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 及び Ar は後述のものと同義)。

【0064】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級アルキルエーテル基、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。特に好ましくはアセタール基である。

【0065】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0066】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド(TMAH)で測定(23℃)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(ここでAはオングストローム)。また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1μm膜厚の248nmでの透過率が20～90%である。このような観

点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-、p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0067】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に関示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。本発明においては、酸分解性樹脂としては、上記の一般式(I)で示される樹脂又は一般式(V)で示される樹脂であることが好ましい。

【0068】一般式(II)における $R_2 \sim R_5$ のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などの直鎖、分岐あるいは環状のものうち各々の炭素数に相当するものを挙げることができる。

【0069】 $R_2 \sim R_5$ のアルキル基が有しうる好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、好ましくは、炭素数12以下である。

【0070】置換基を有するアルキル基として、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、アルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリールオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。これらの基におけるアルキルは特に限定されないが、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよく、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。上記アルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、t-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、n-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基等を挙げ

ることができる。アリールも特に限定されないが、一般的にフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基のような炭素数6～14のものが挙げられ、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。上記アリールオキシエチル基の例としては、フェニルオキシエチル基、シクロヘキシルフェニルオキシエチル基等を挙げることができる。アラルキルも特に限定されないが、ベンジル基などを挙げることができる。上記アラルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、ベンジルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0071】R₅の直鎖、分岐又は環状アルコキシ基としては、一般的に炭素数1～6、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基が挙げられる。

【0072】R₃とR₄が互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。

【0073】本発明においては、上記一般式(II)の中央の繰り返し単位においてR₄が、前述の一般式(III)で示される基である繰り返し単位を含む樹脂が好ましい。このような嵩高い基を導入することで、更にエッジラフネスの向上が認められる。一般式(III)において、nは1～4の自然数であり、2又は3が好ましい。また、Wは、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、珪素原子のうち少なくとも1種の原子と少なくとも1つの炭素原子より構成される有機基、あるいはアミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の環状アルキル基を表す。より具体的には、Wは、前述の置換基群(IV)から選択される基が好ましい。

【0074】上記置換基群(IV)のR₂及びR₃において、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、n-ブチル、イソブチル、s e

c-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル等が好ましく、メチル、エチルがより好ましい。上記置換基群(IV)のR₂における炭素数2～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルケニル基としてはビニル、1-プロペニル、アリル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、2-ペンテニル、シクロヘキセニル等が好ましく、ビニル、イソプロペニルがより好ましい。

【0075】上記置換基群(IV)のR₂、R₄のアリール基としては、フェニル、トリル、キシリル、メシチル、クメニル等が好ましく、フェニルがより好ましい。R₂のアラルキル基としては、ベンジル、フェネチル、 α -メチルベンジル、ベンズヒドリル等が好ましく、ベンジルがより好ましい。上記置換基群(IV)のR₄における炭素数3～15個の環状アルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が好ましい。これらの、アリール、アラルキル、環状アルキル基には、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アセチル基、アミノ基、エステル基、アミド基等が置換されていても良い。上記置換基群(IV)のR₃における炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましい。

【0076】ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、塩素、臭素がより好ましい。また、Wは上記に示したように、シアノ基、ホルミル基であってもよい。

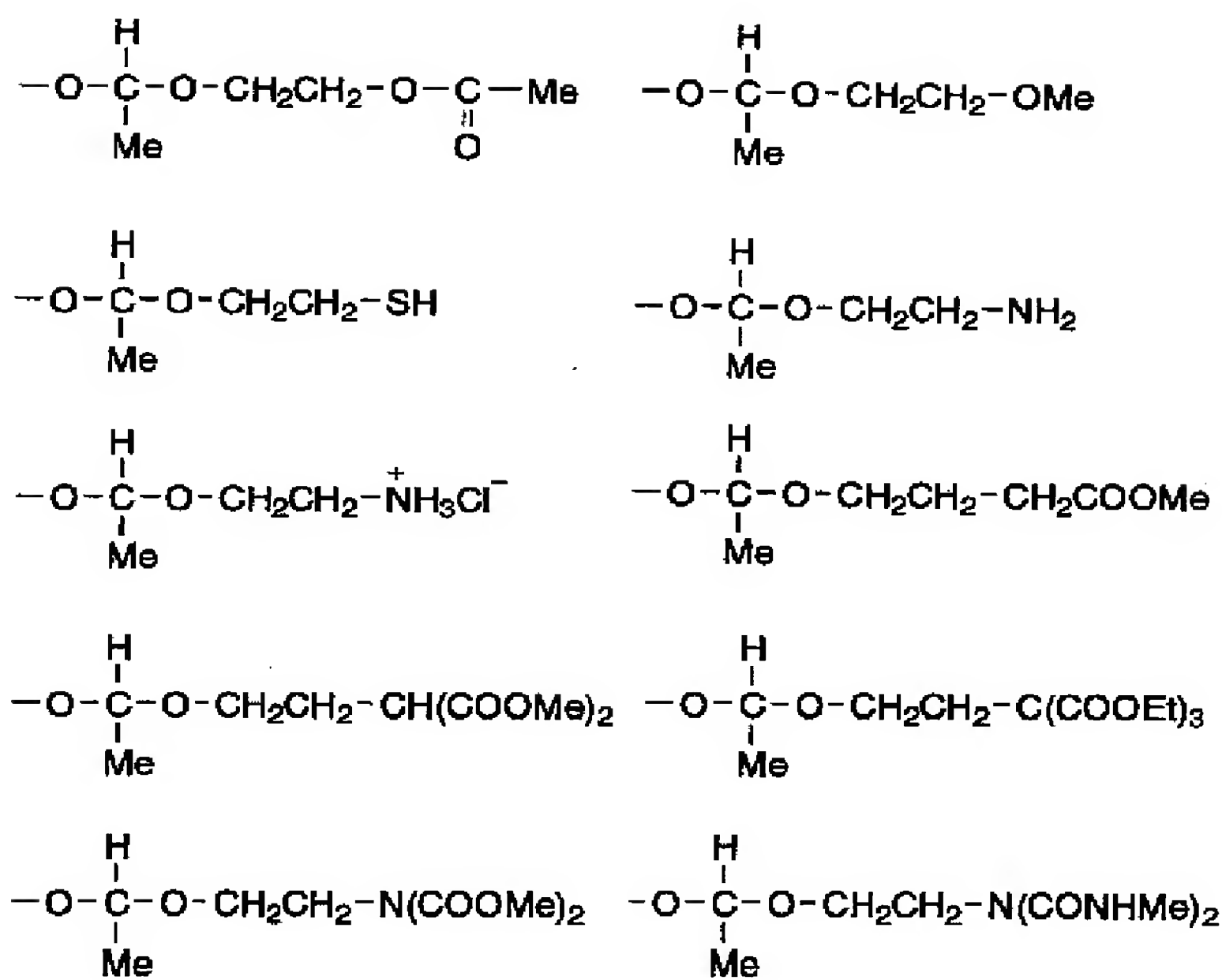
【0077】一般式(III)で表される基を含む基のより具体的な例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。但し、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基を表す。

【0078】

【化27】

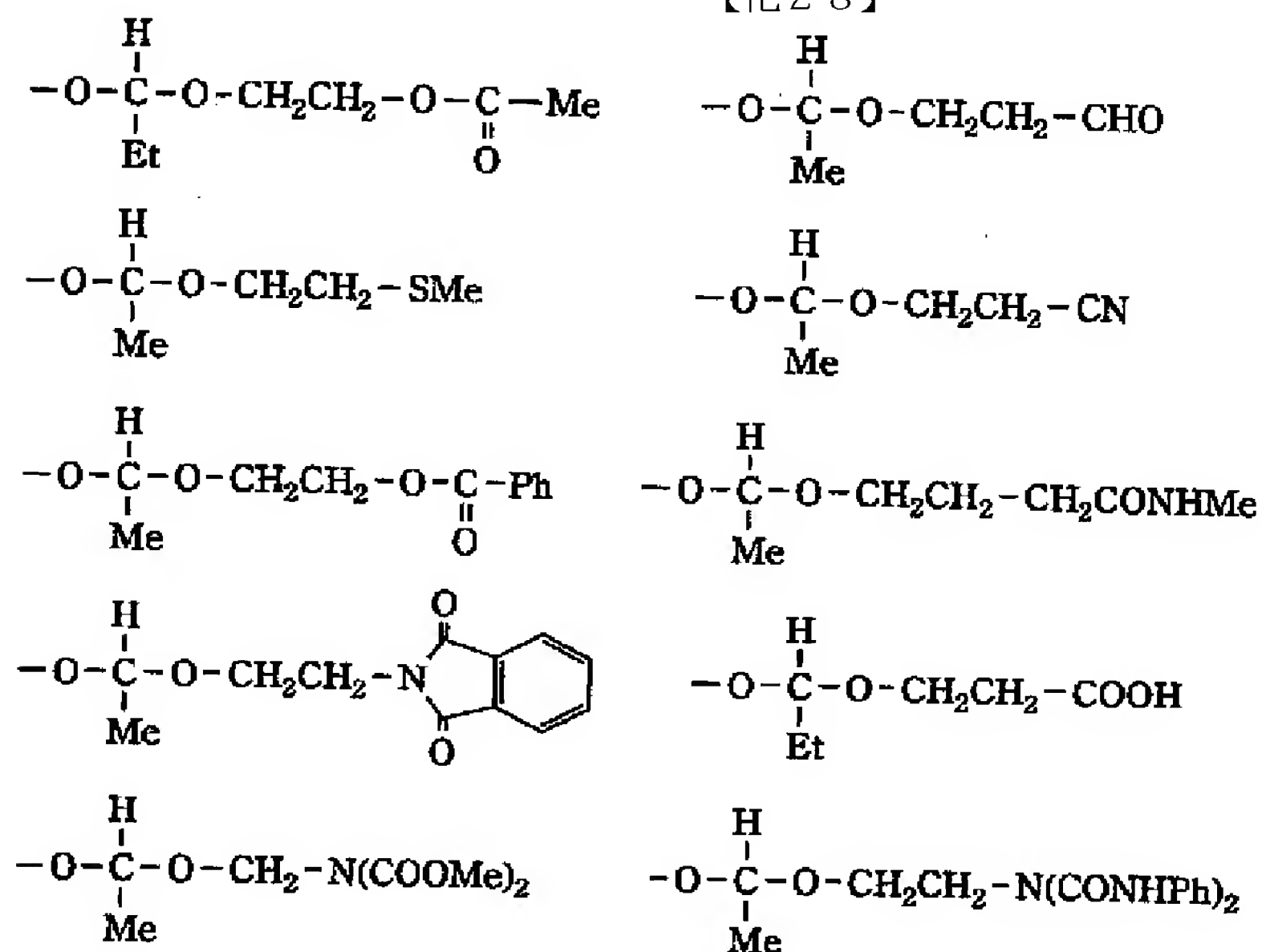
37

38



【0079】

【化28】

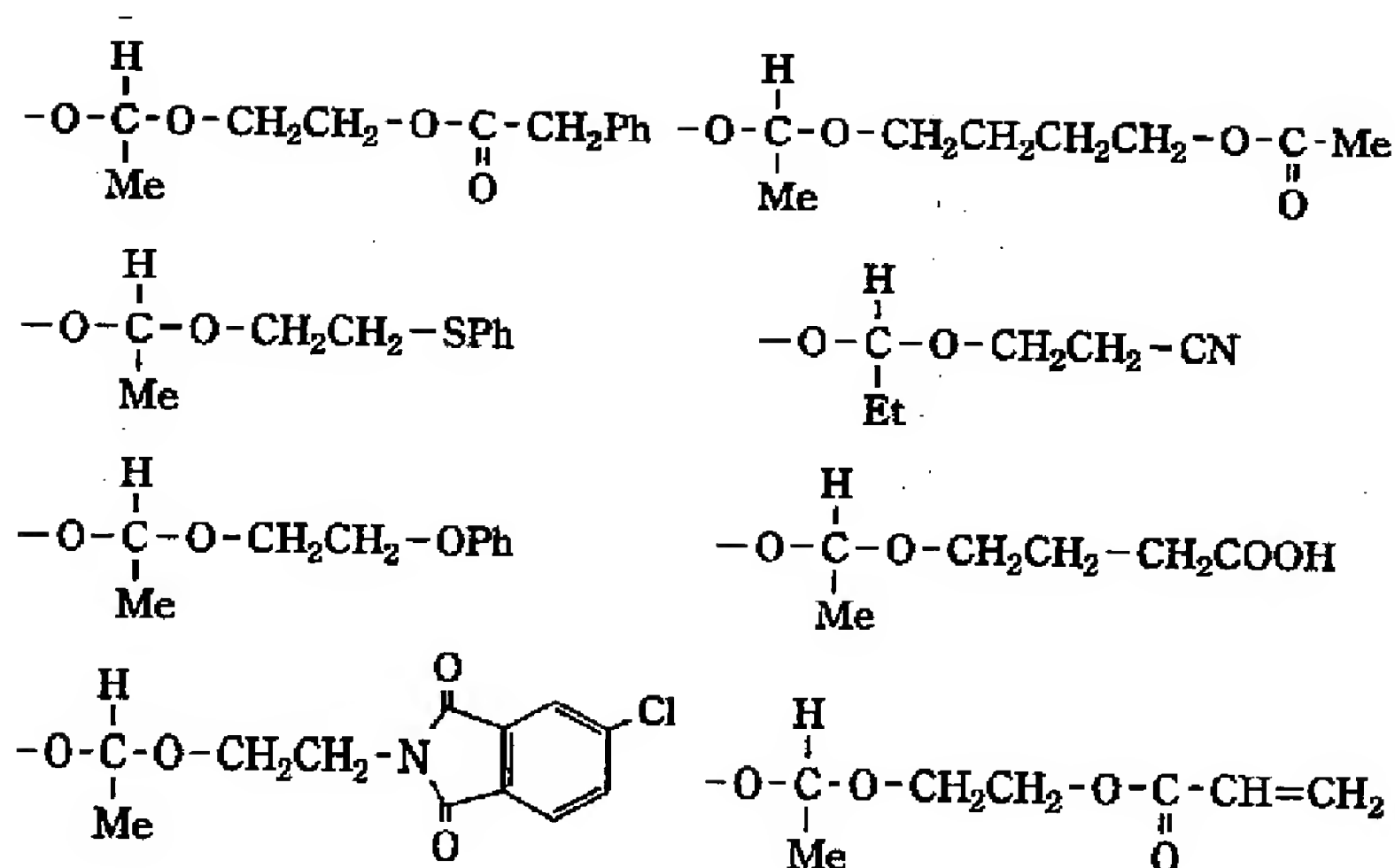


【0080】

【化29】

39

40



【0081】上記一般式(II)で示される樹脂中の中央の繰り返し構造単位と左側の繰り返し構造単位とのモル比率(b/a)は、好ましくは1/99~60/40であり、より好ましくは5/95~50/50であり、更に好ましくは10/90~40/60である。

【0082】上述の一般式(II)で示される繰り返し構造単位を含む樹脂には、他のモノマーから誘導される構造単位が含まれてもよい。

【0083】他のモノマーとしては、水素化ヒドロキシスチレン；ハロゲン、アルコキシもしくはアルキル置換ヒドロキシスチレン；スチレン；ハロゲン、アシロキシ置換スチレン；無水マレイン酸；アクリル酸誘導体；メタクリル酸誘導体；N-置換マレイミド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。本発明においては、他のモノマーから誘導される構造単位が含まれないことが好ましい（ $a + b + c = 1$ の場合）。本発明において、一般式（V）で示される樹脂において右側の繰り返し構造単位と中央の繰り返し構造単位とのモル比率（ c / b ）は、好ましくは $1 / 99 \sim 60 / 40$ であり、より好ましくは $5 / 95 \sim 50 / 50$ であり、更に好ましくは $10 / 90 \sim 40 / 60$ である。

【0084】上述の一般式（II）で示される繰り返し構造単位を含む樹脂を含めた、本発明に使用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0085】 p-ｳﾞｰﾌﾞﾄｷｼｽﾁﾚﾝ／p-ﾋﾄﾞﾛｷｼｽﾁﾚﾝ共重合体、p-（ｳﾞｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙｵｷｼ）ｽﾁﾚﾝ／p-ﾋﾄﾞﾛｷｼｽﾁﾚﾝ共重合体、p-（ｳﾞｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙﾒﾁﾙｵｷｼ）ｽﾁﾚﾝ／p-ﾋﾄﾞﾛｷｼｽﾁﾚﾝ共重合体、4-（ｳﾞｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙﾒﾁﾙｵｷｼ）-3-ﾒﾁﾙｽﾁﾚﾝ／4-ﾋﾄﾞﾛｷｼ-3-ﾒﾁﾙｽﾁﾚﾝ共重合体、p-（ｳﾞｰﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙﾒﾁﾙｵｷｼ）ｽﾁﾚﾝ／p-ﾋﾄﾞﾛｷｼｽﾁﾚﾝ（10%水素添加物）共重合体、m-

(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン／m-ヒドロキシスチレン共重合体、o- (t-ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン／o-ヒドロキシスチレン共重合体、p- (クミルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン／p-ヒドロキシスチレン共重合体、クミルメタクリレート／メチルメタクリレート共重合体、4-t-ブトキシカルボニルスチレン／マレイン酸ジメチル共重合体、ベンジルメタクリレート／テトラヒドロピラニルメタクリレート、

【0086】 p-（t-ブトキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／p-ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体、p-t-ブトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／フマロニトリル共重合体、t-ブトキシスチレン／ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、スチレン／N-（4-ヒドロキシフェニル）マレイミド／N-（4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル）マレイミド共重合体、p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルメタクリレート共重合体、スチレン／p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルメタクリレート共重合体

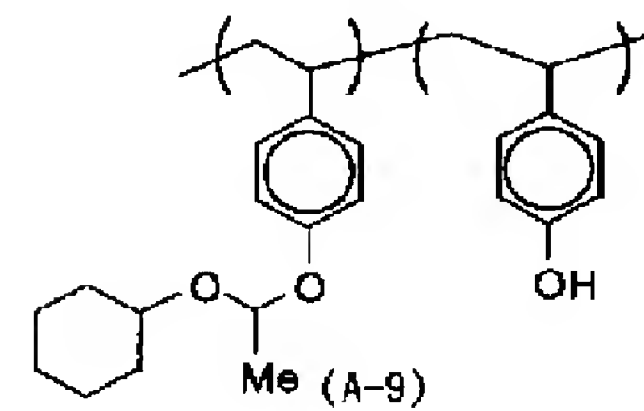
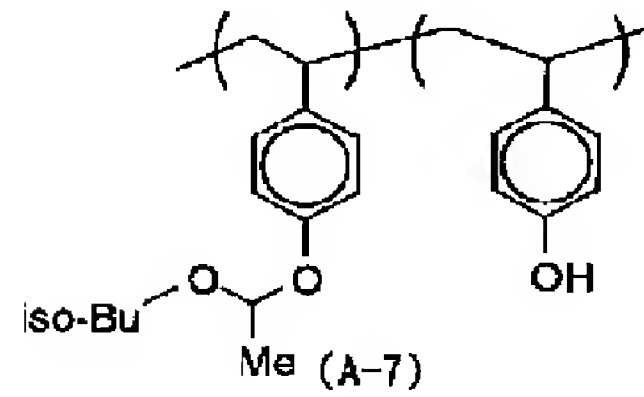
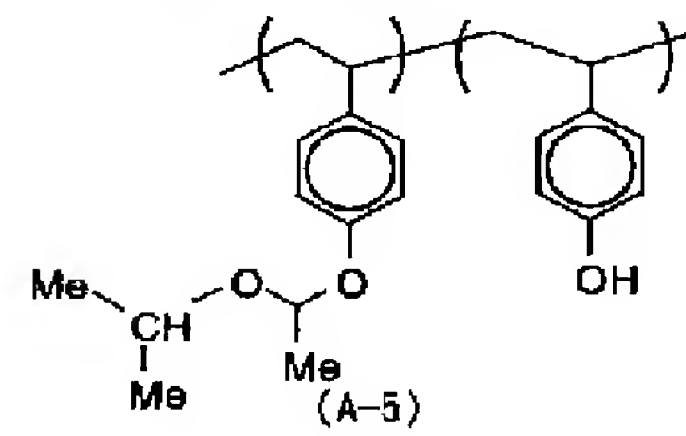
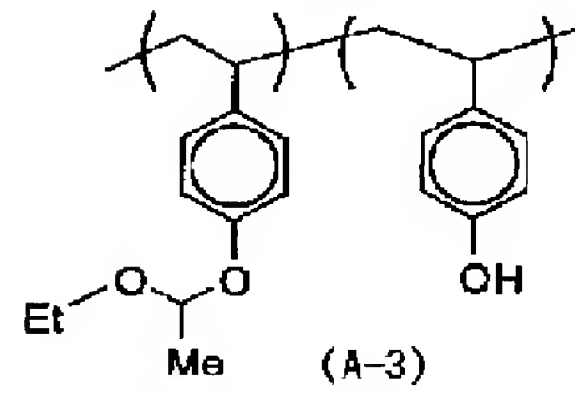
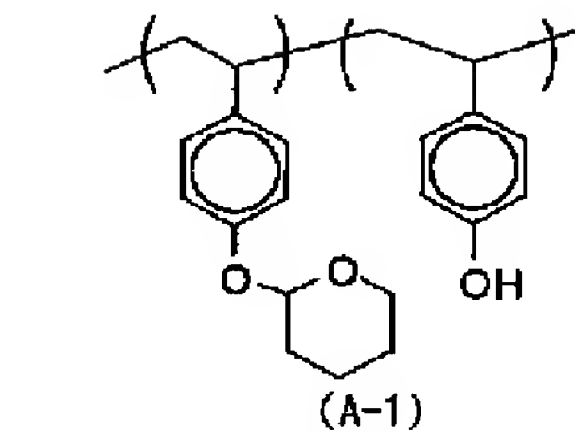
p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルアクリレート共重合体、スチレン／p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルアクリレート共重合体

p- (t-ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン
 / p-ヒドロキシスチレン / N-メチルマレイミド共重
 合体、 t-ブチルメタクリレート / 1-アダマンチルメ
 チルメタクリレート共重合体、 p-ヒドロキシスチレン
 / t-ブチルアクリレート / p-アセトキシスチレン共
 重合体、 p-ヒドロキシスチレン / t-ブチルアクリレ
 ート / p- (t-ブトキシカルボニルオキシ) スチレン
 共重合体、 p-ヒドロキシスチレン / t-ブチルアクリ
 レート / p- (t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)
 スチレン共重合体、

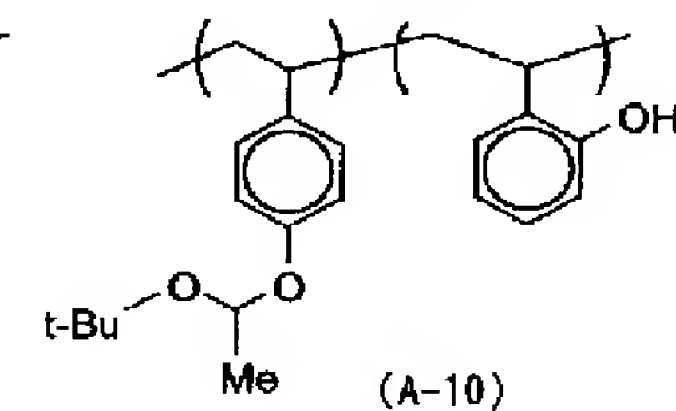
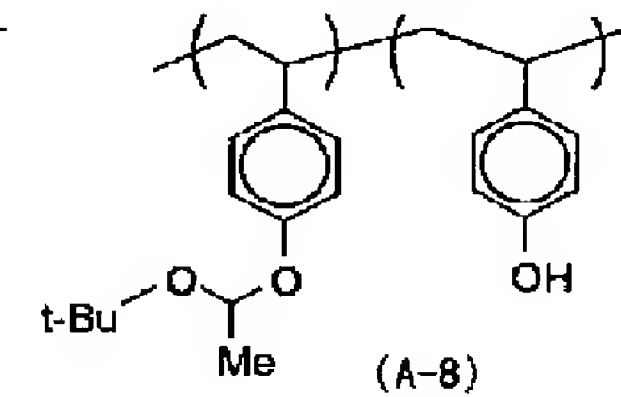
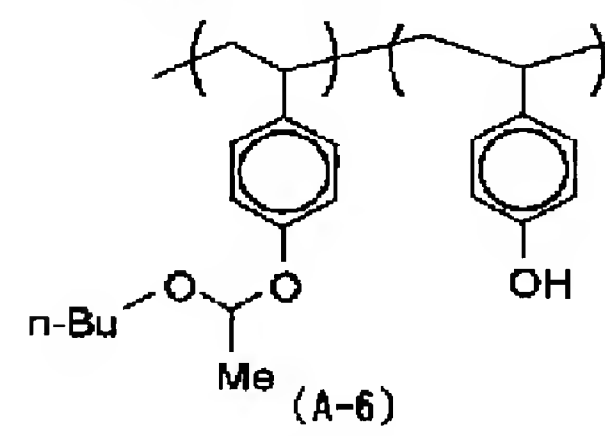
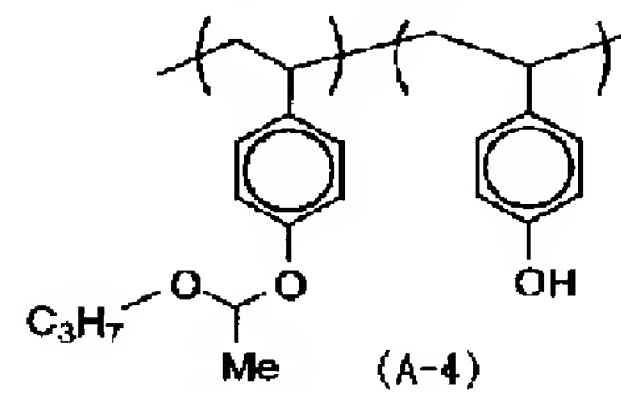
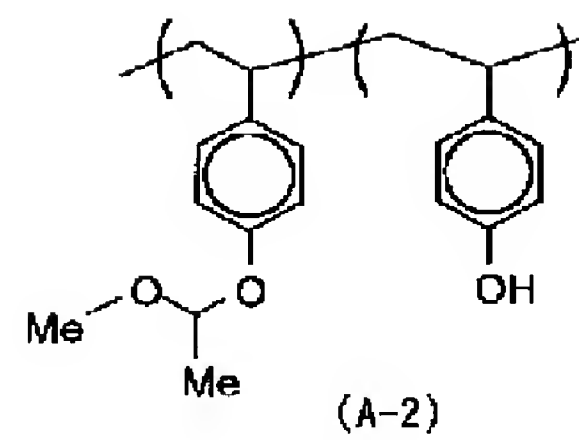
【0087】

【化 3 0】

41



42



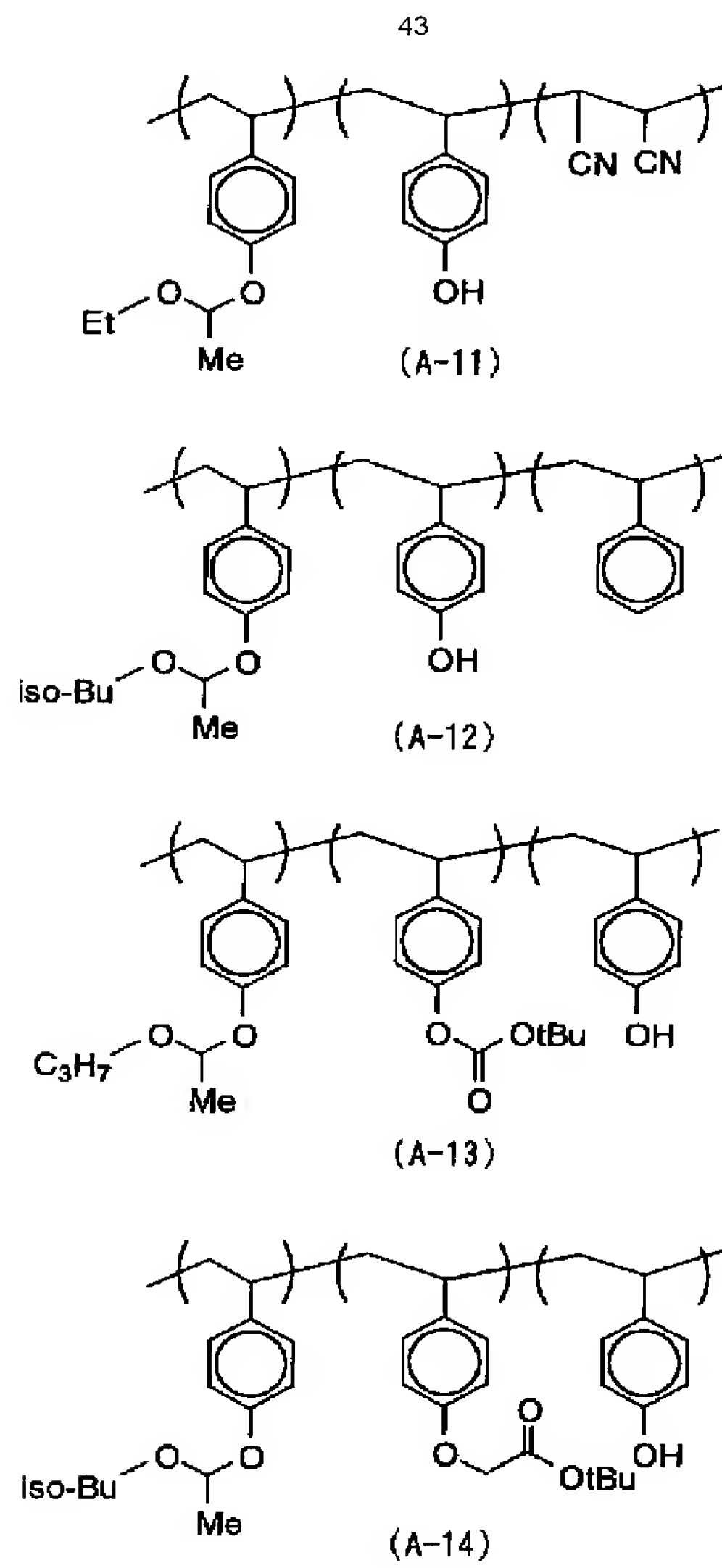
30

【0088】

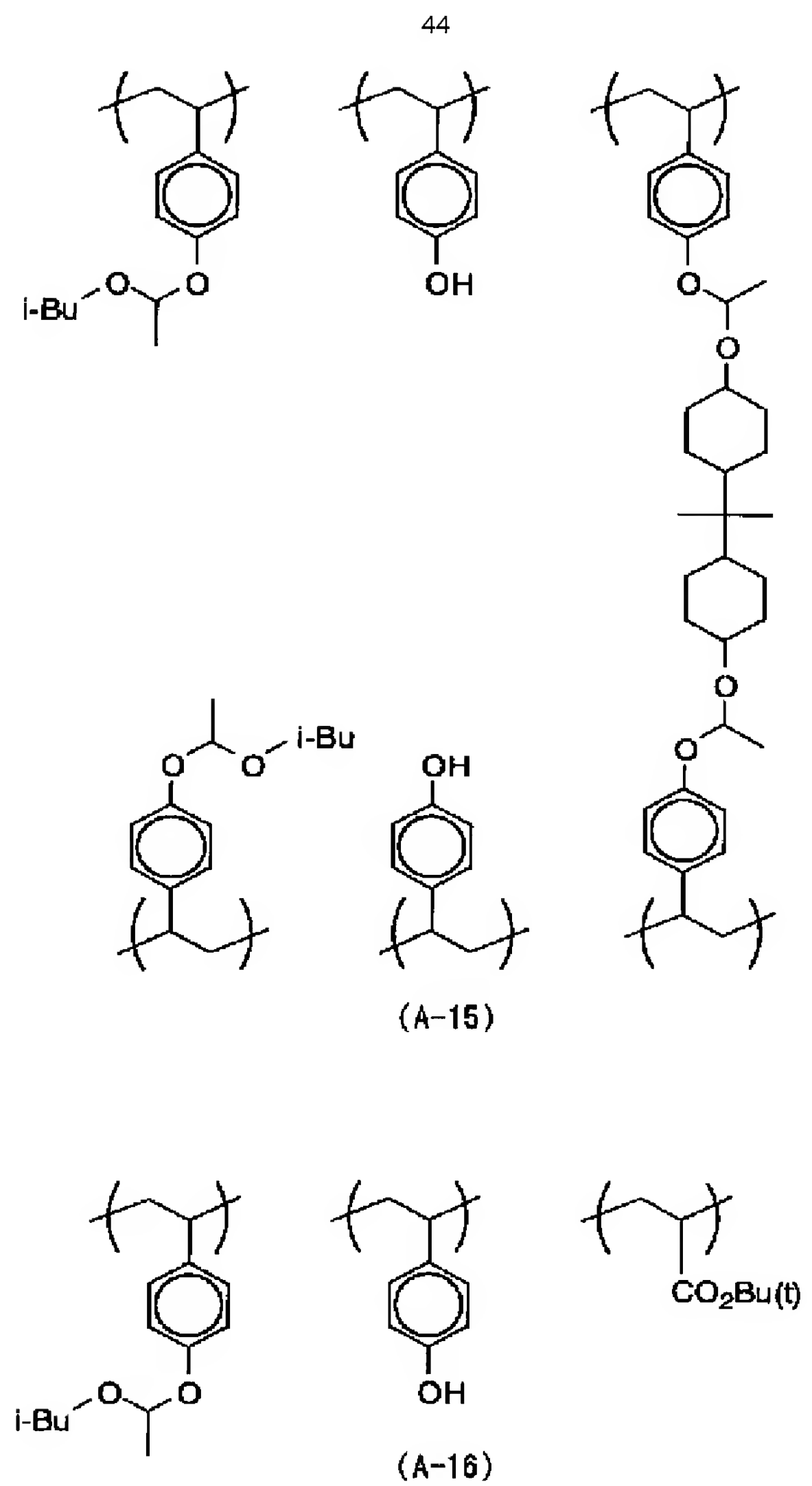
【化31】

40

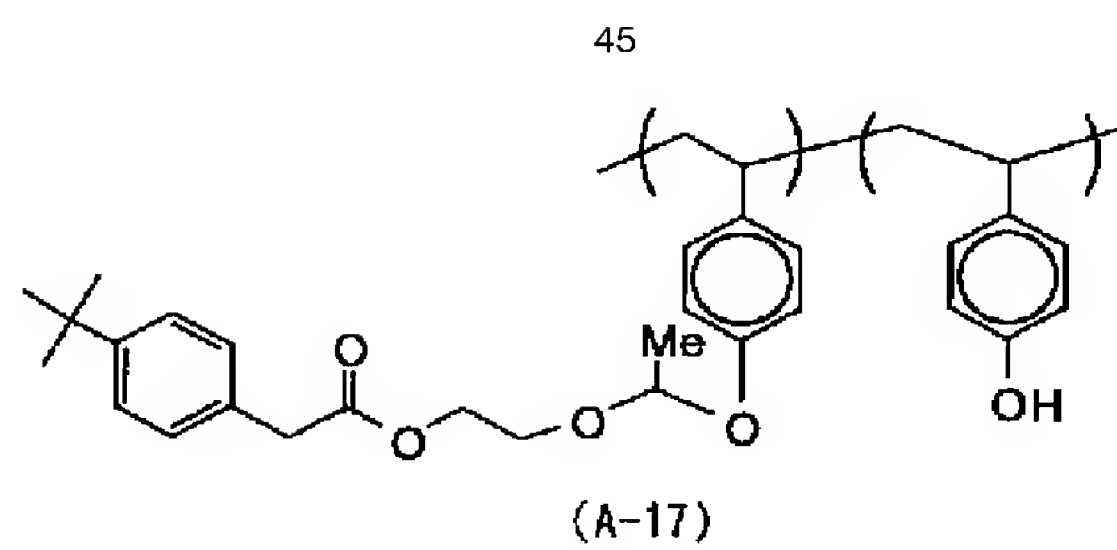
50



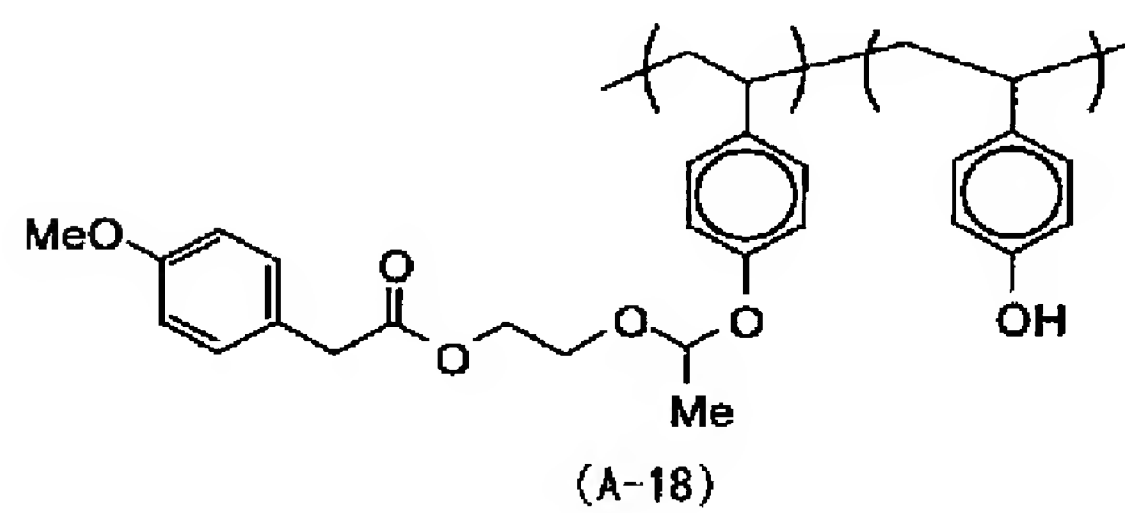
【0089】
【化32】



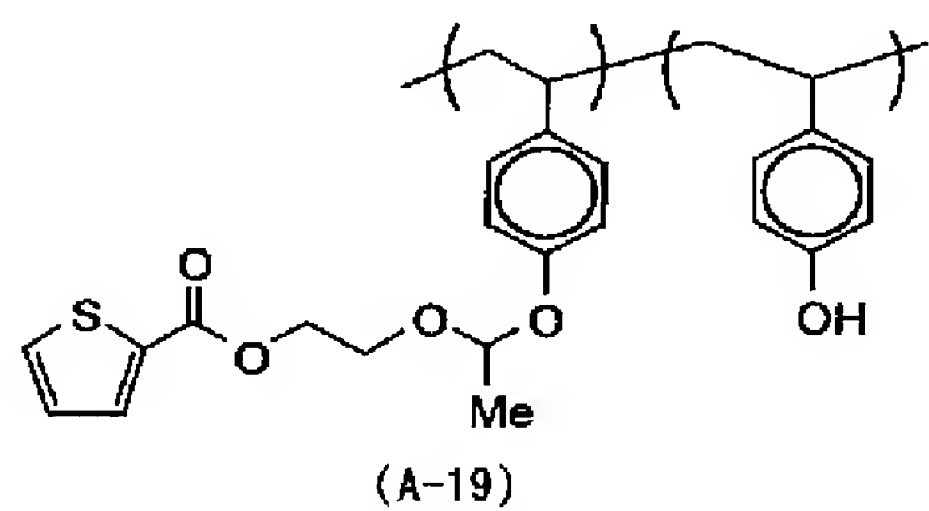
【0090】
【化33】



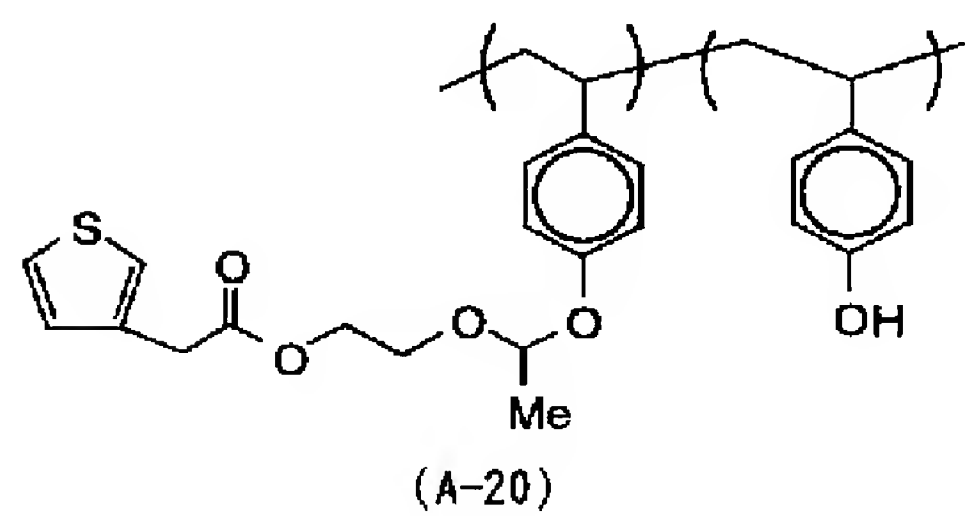
【 0 0 9 1 】
【 化 3 4 】



10



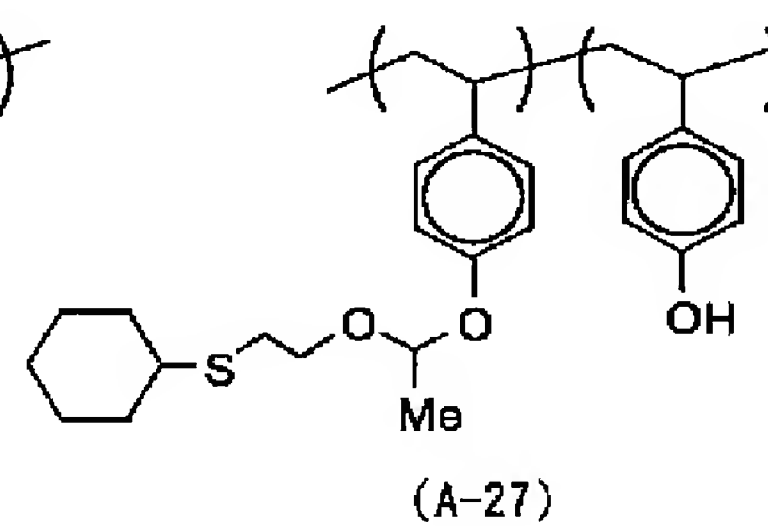
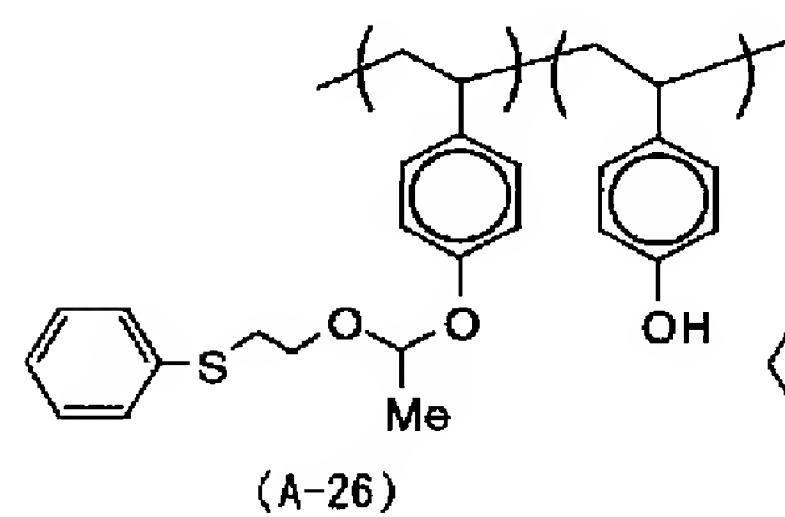
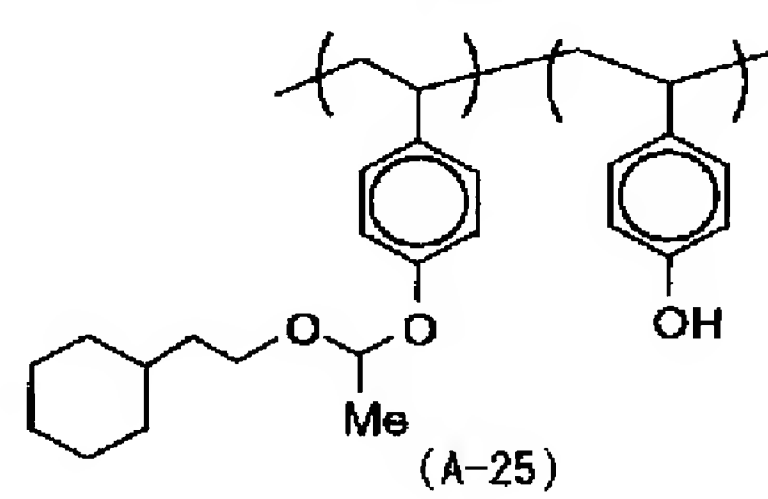
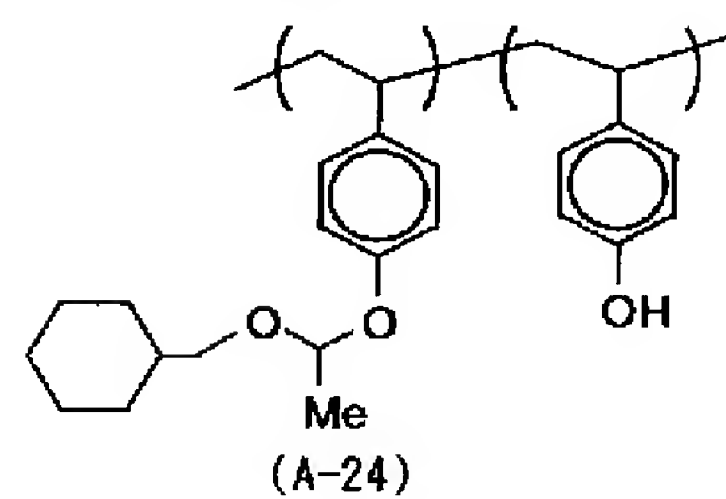
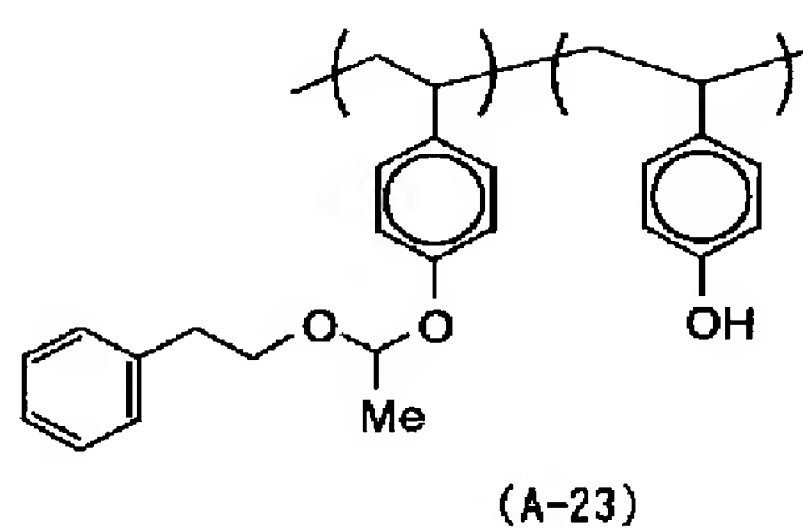
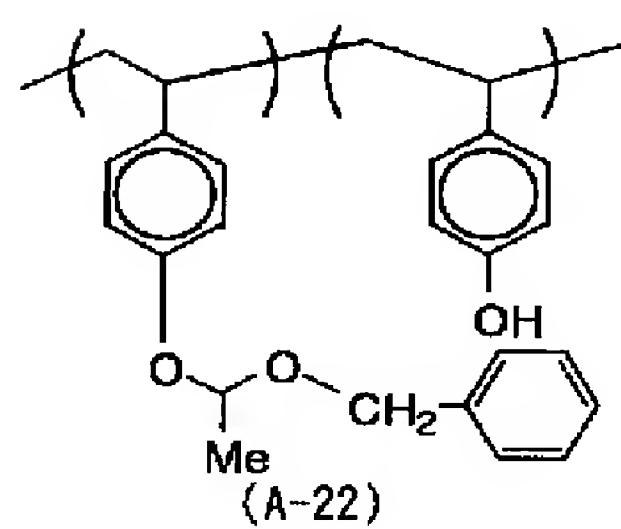
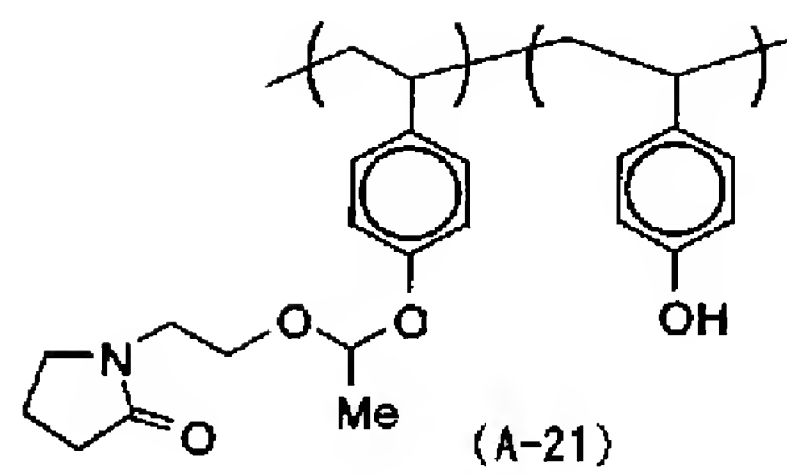
20



30

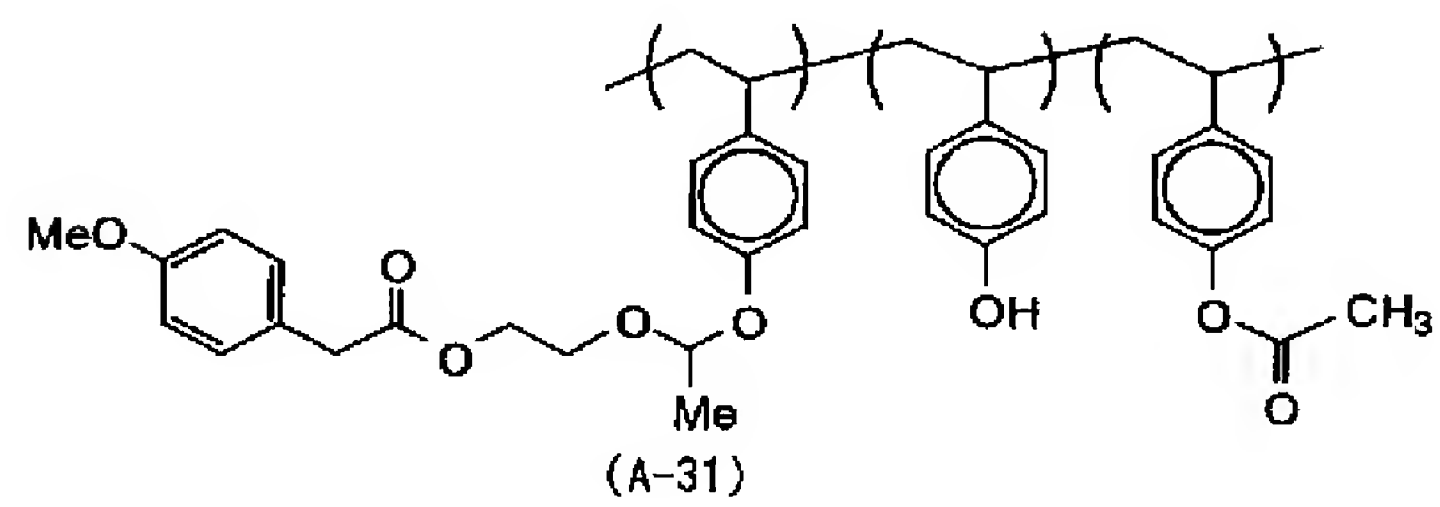
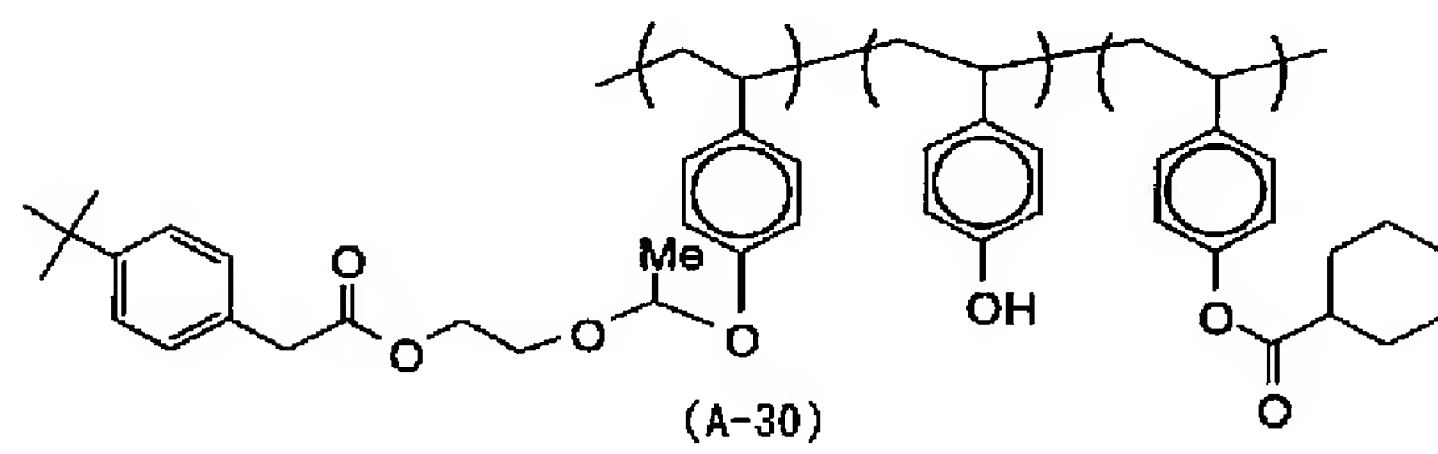
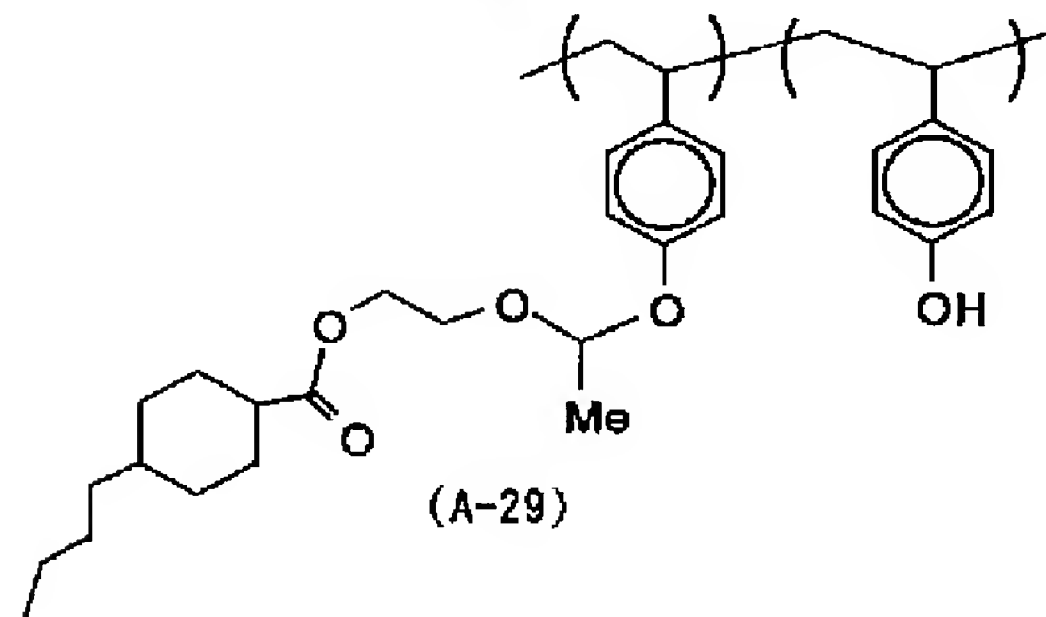
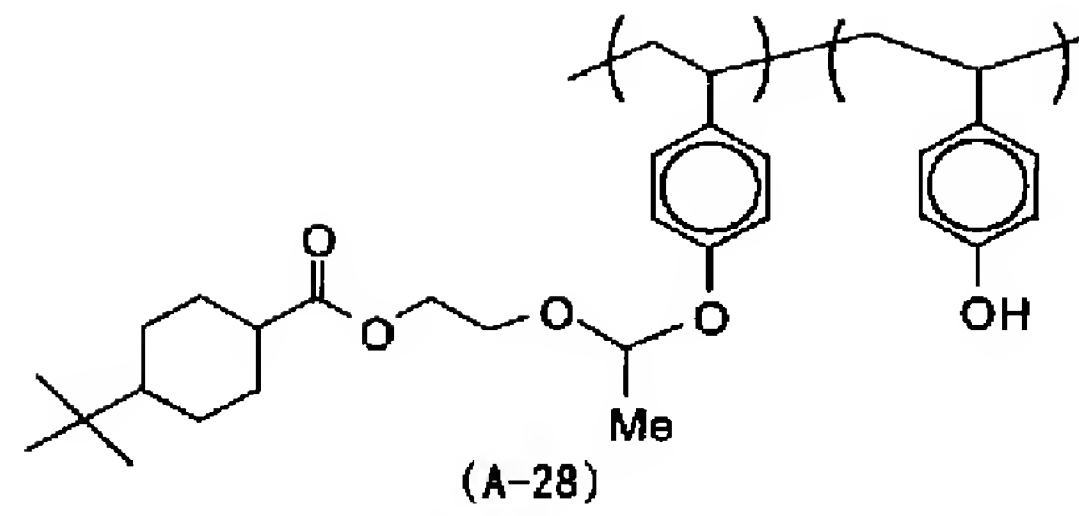
40

50



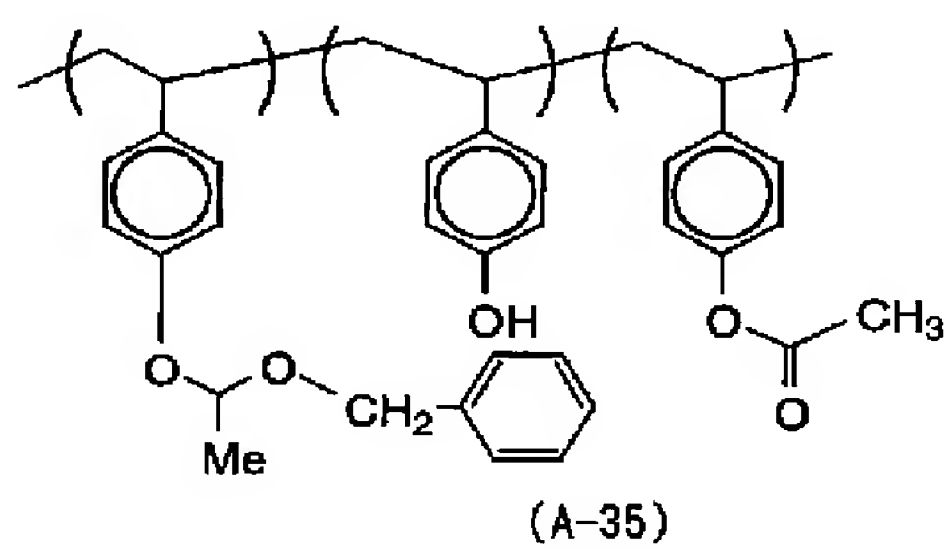
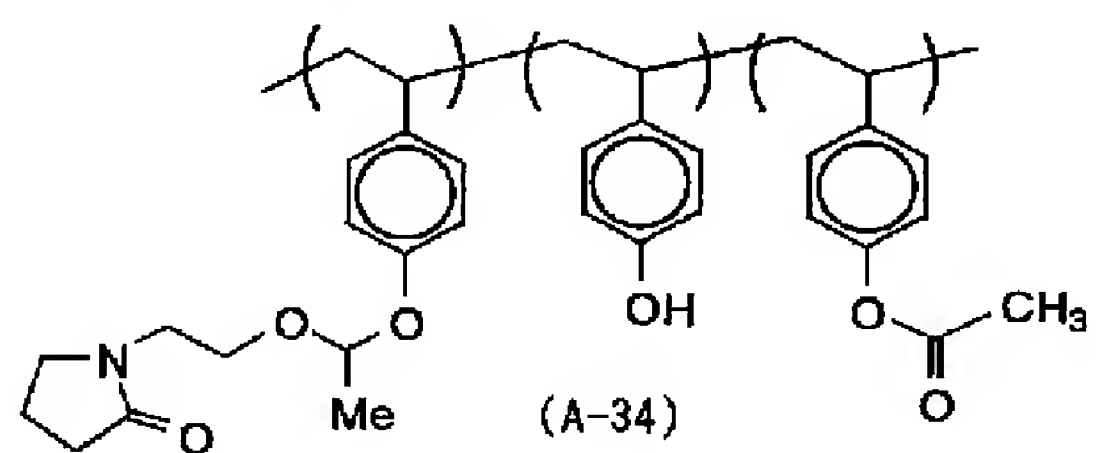
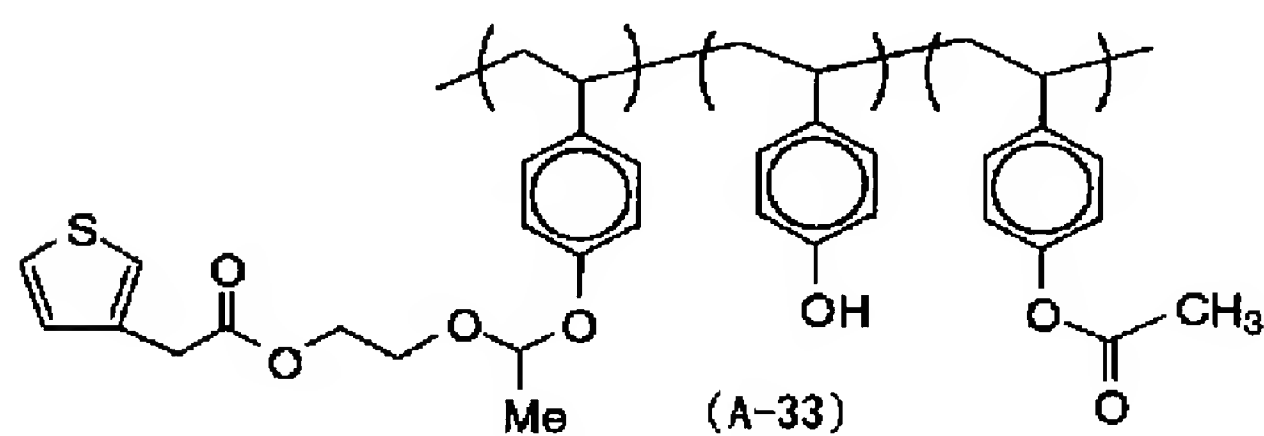
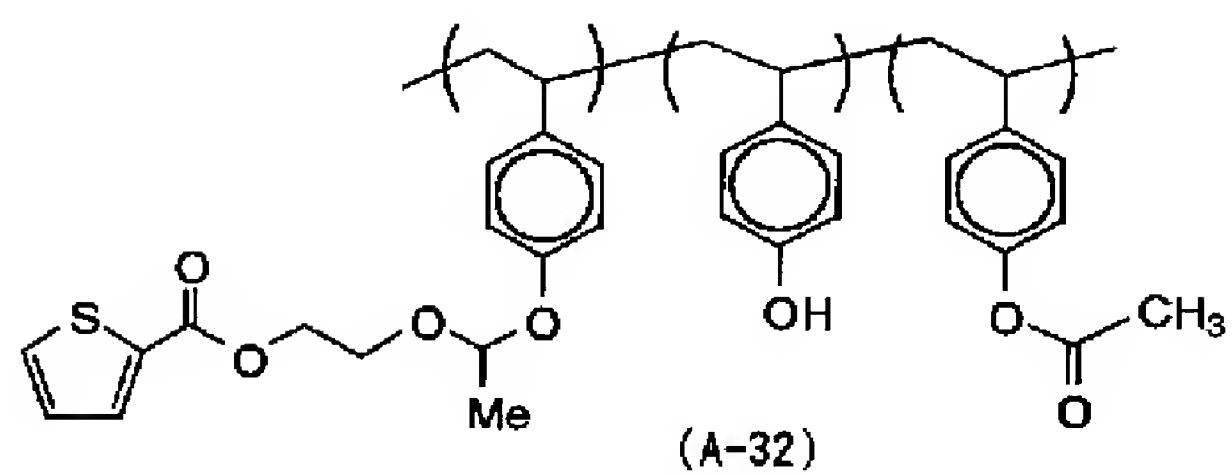
【0092】

【化35】



【0093】

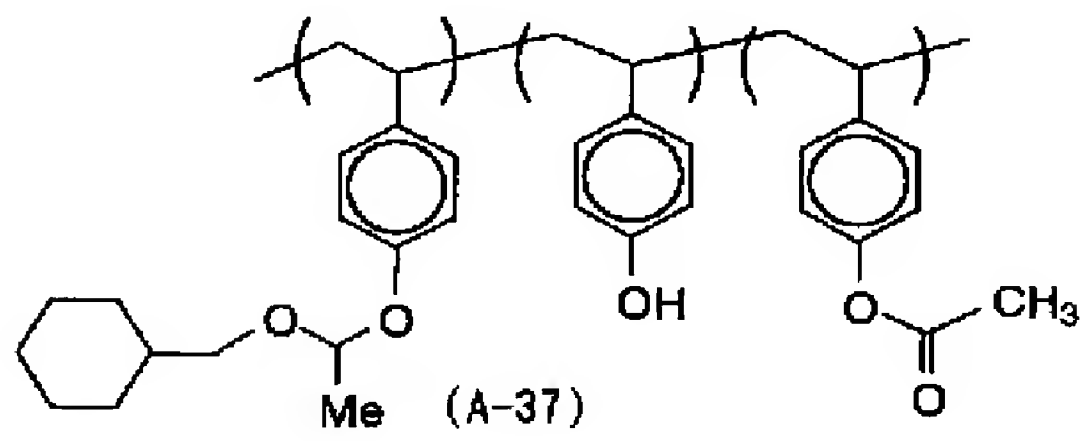
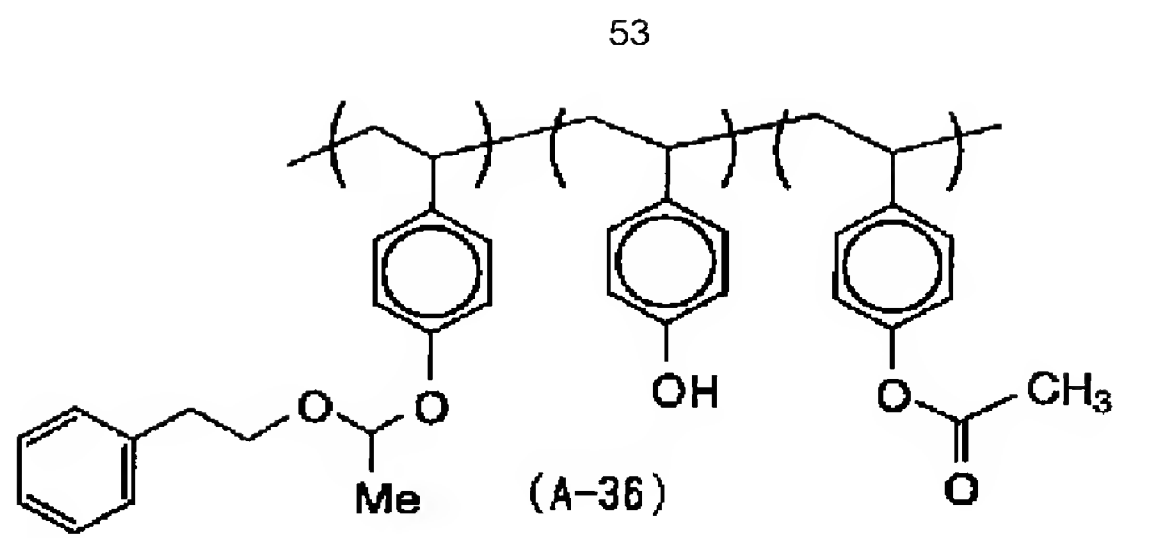
【化36】



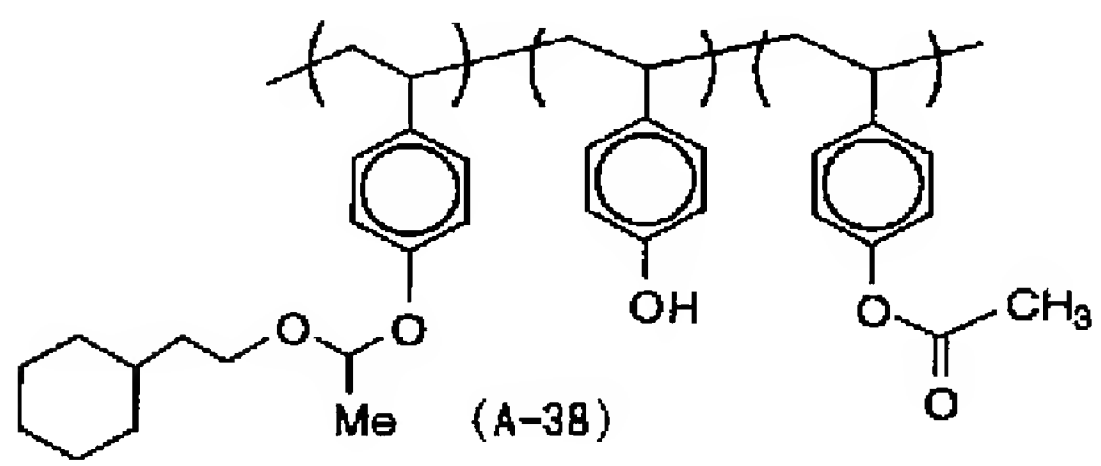
【0094】

【化37】

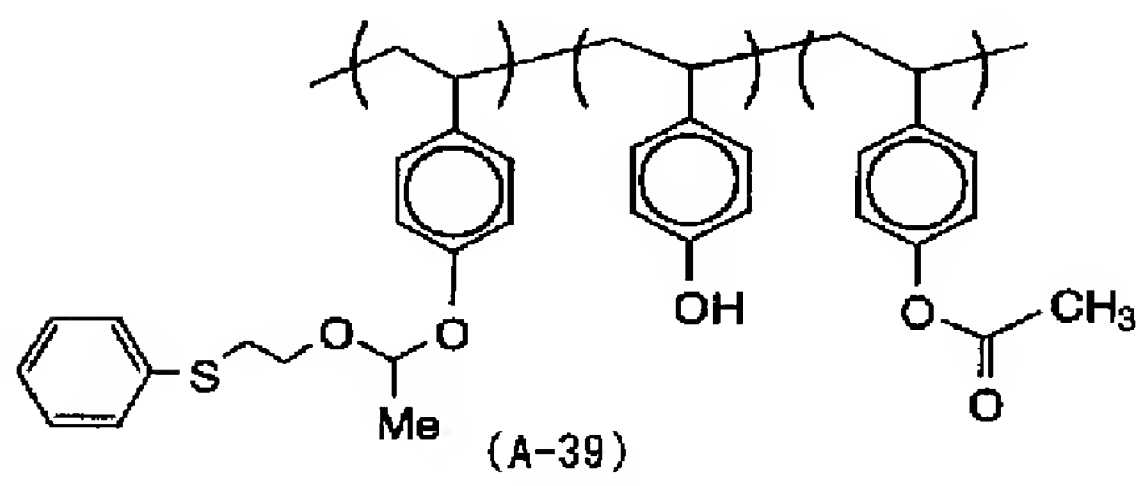
【 0 0 9 5 】
【 化 3 8 】



10



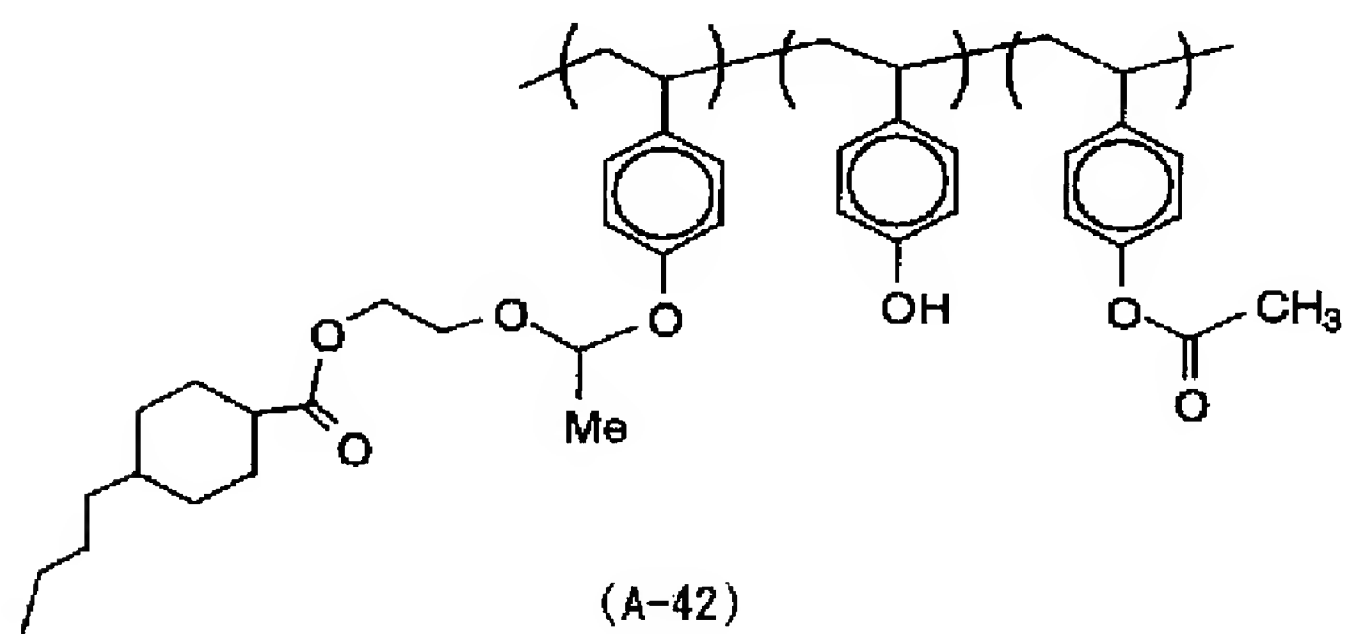
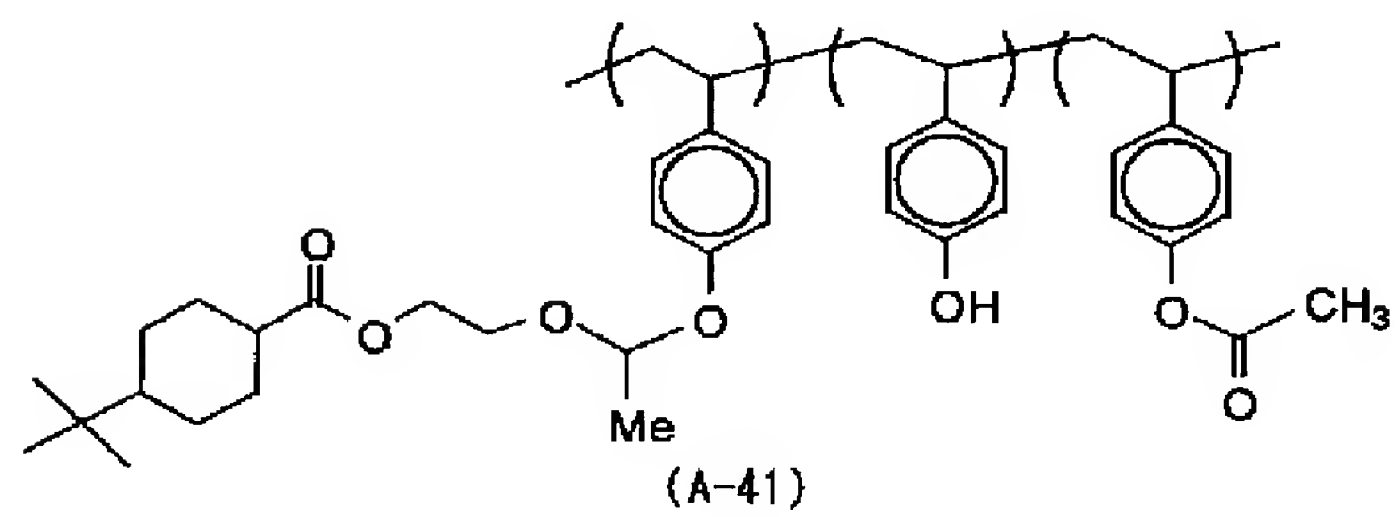
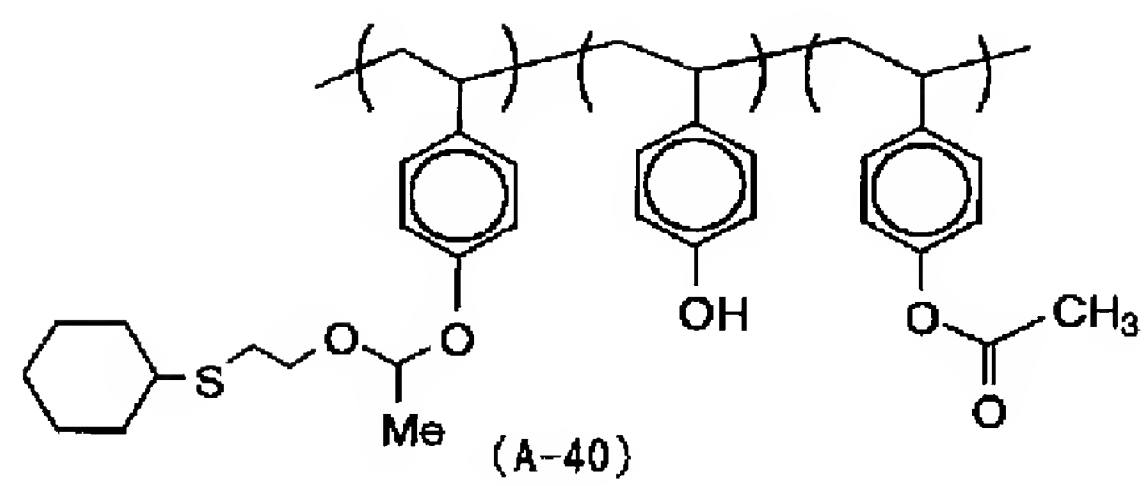
20



30

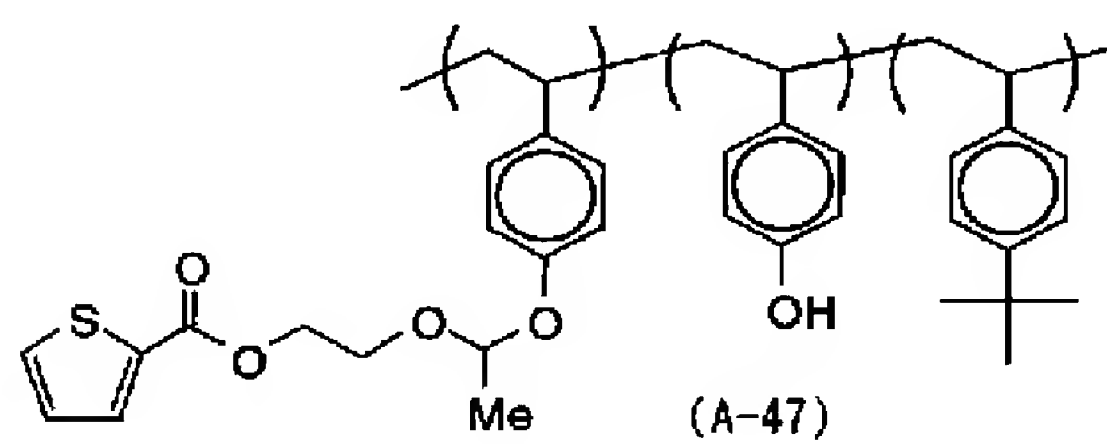
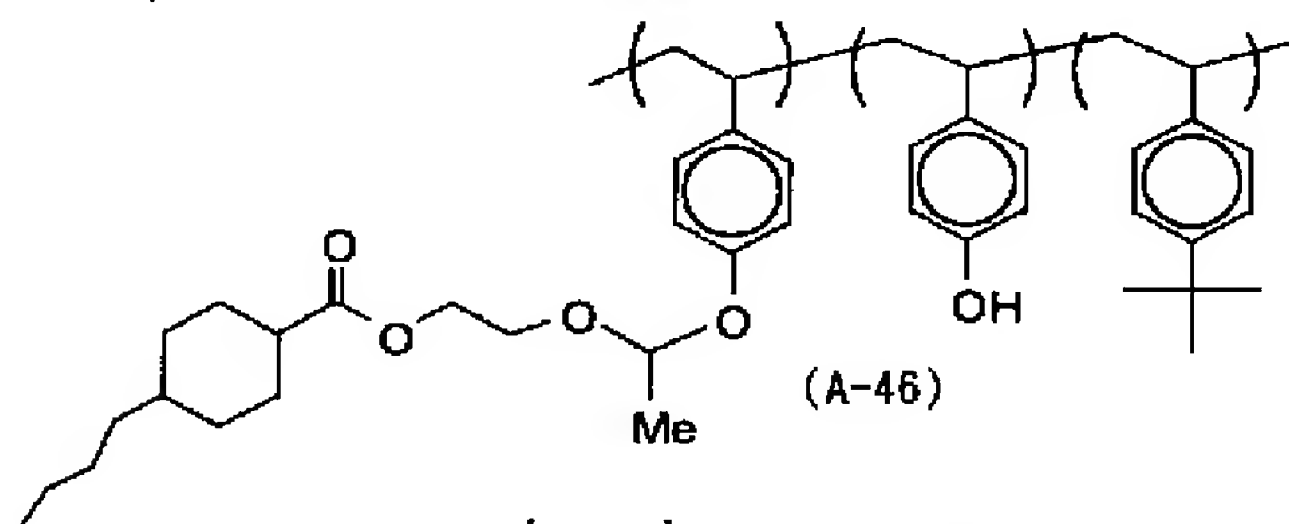
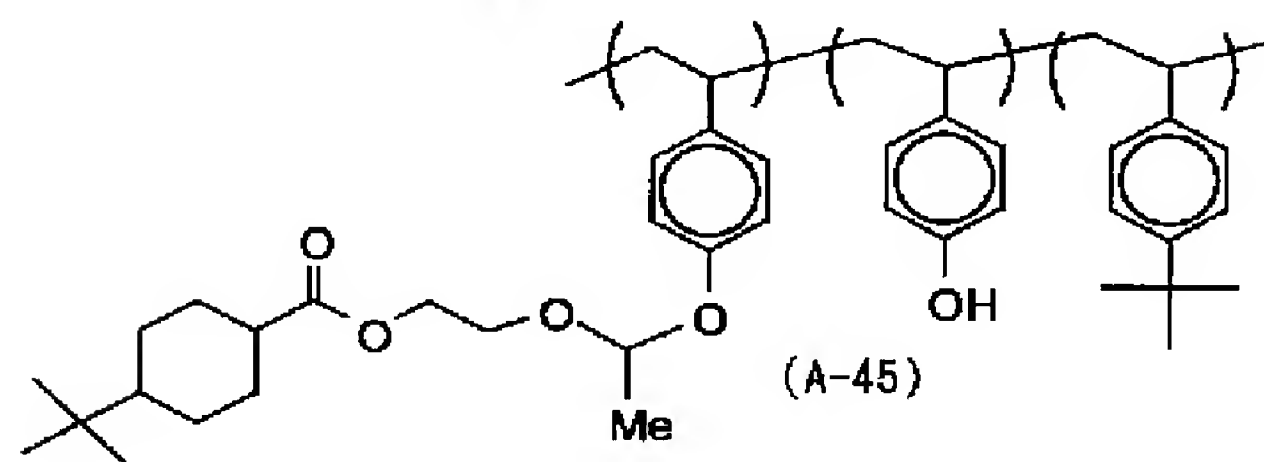
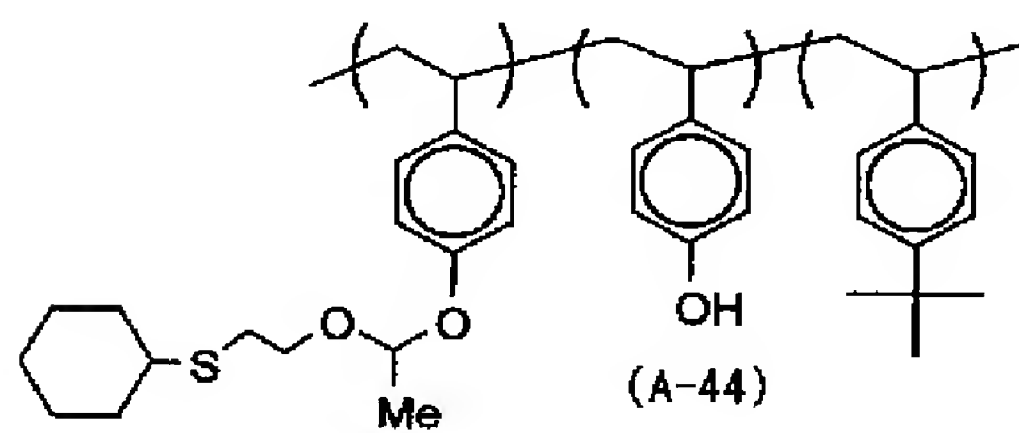
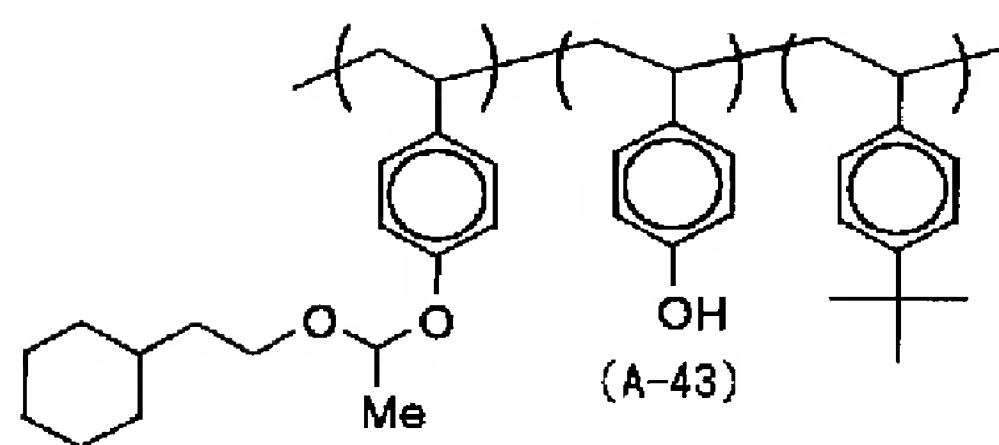
40

50



【0096】

【化39】

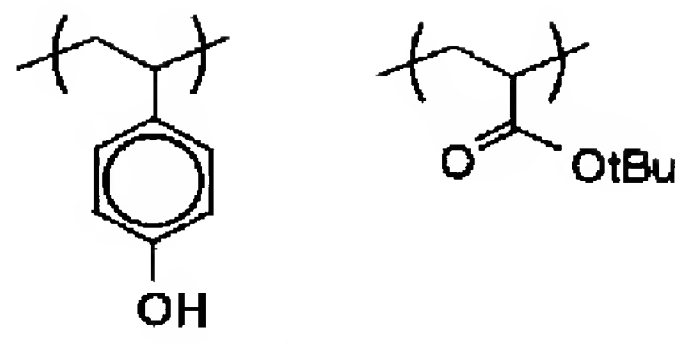


【0097】

【化40】

59

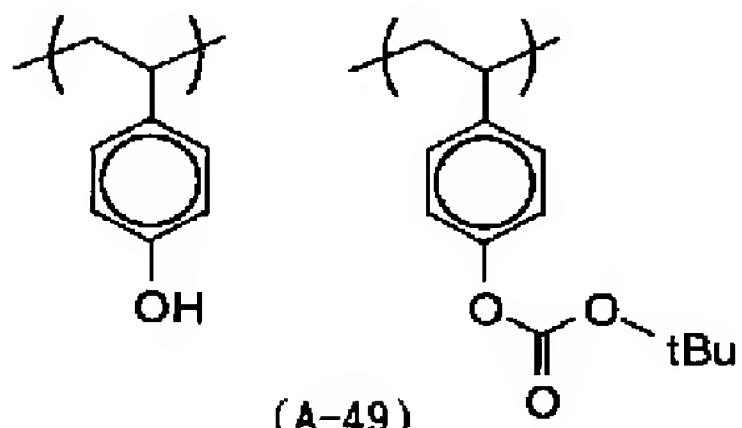
60



(A-48)

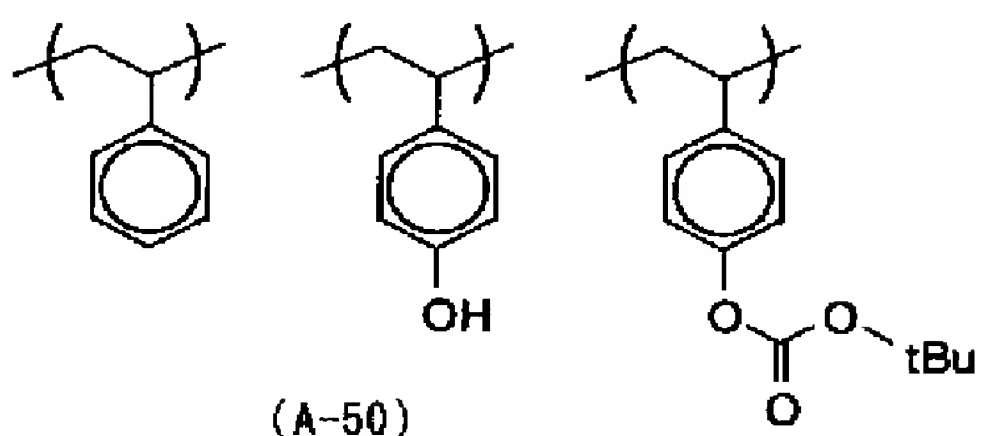
【 0 0 9 8 】

【 化 4 1 】



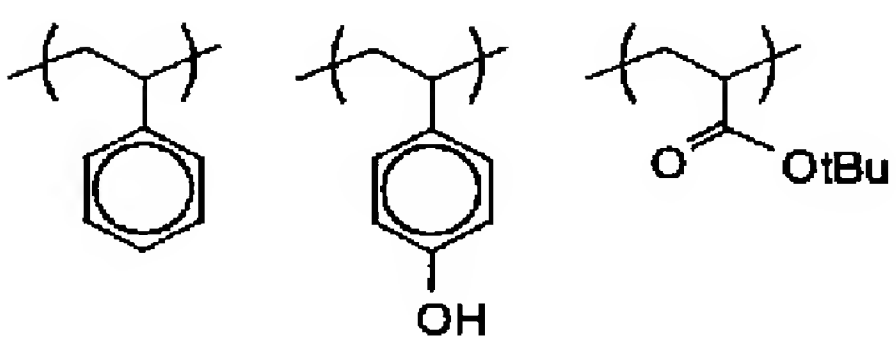
(A-49)

10



(A-50)

20



(A-51)

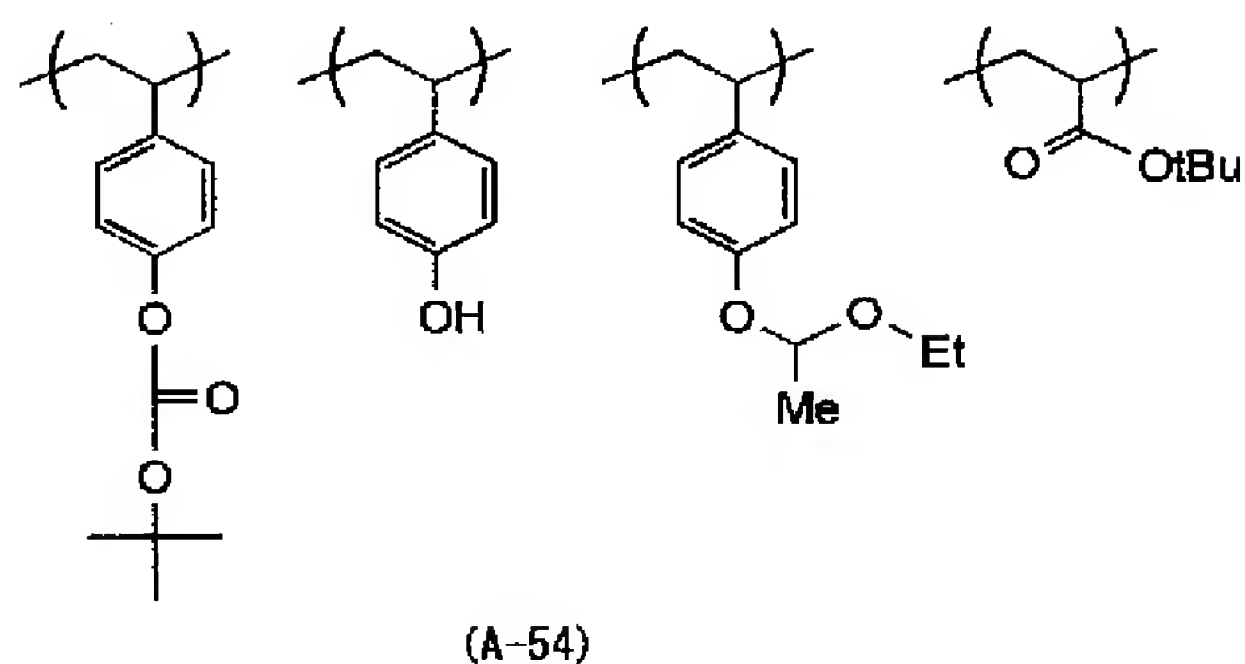
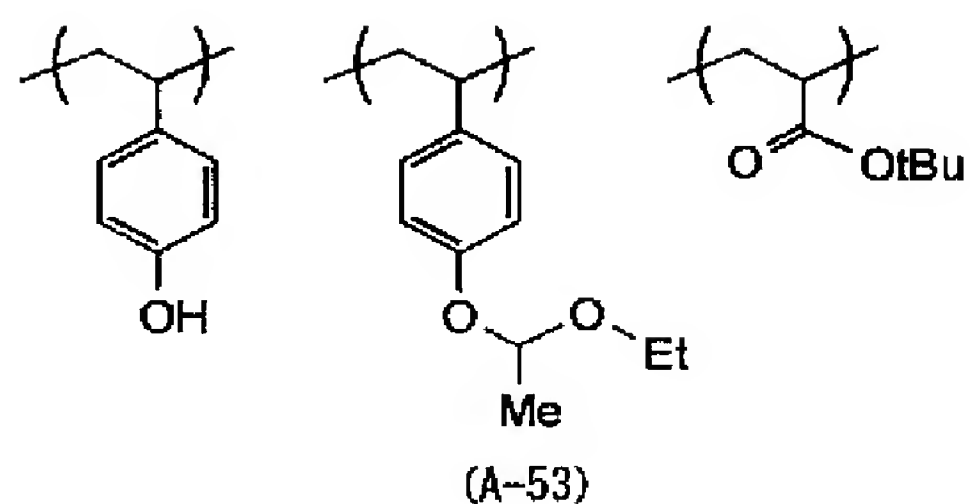
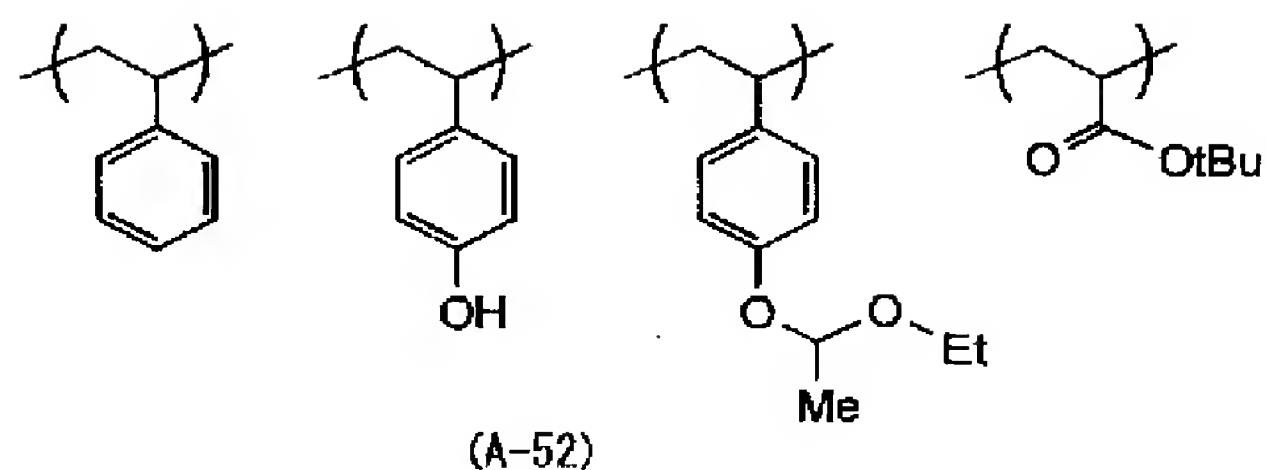
30

40

50

61

62



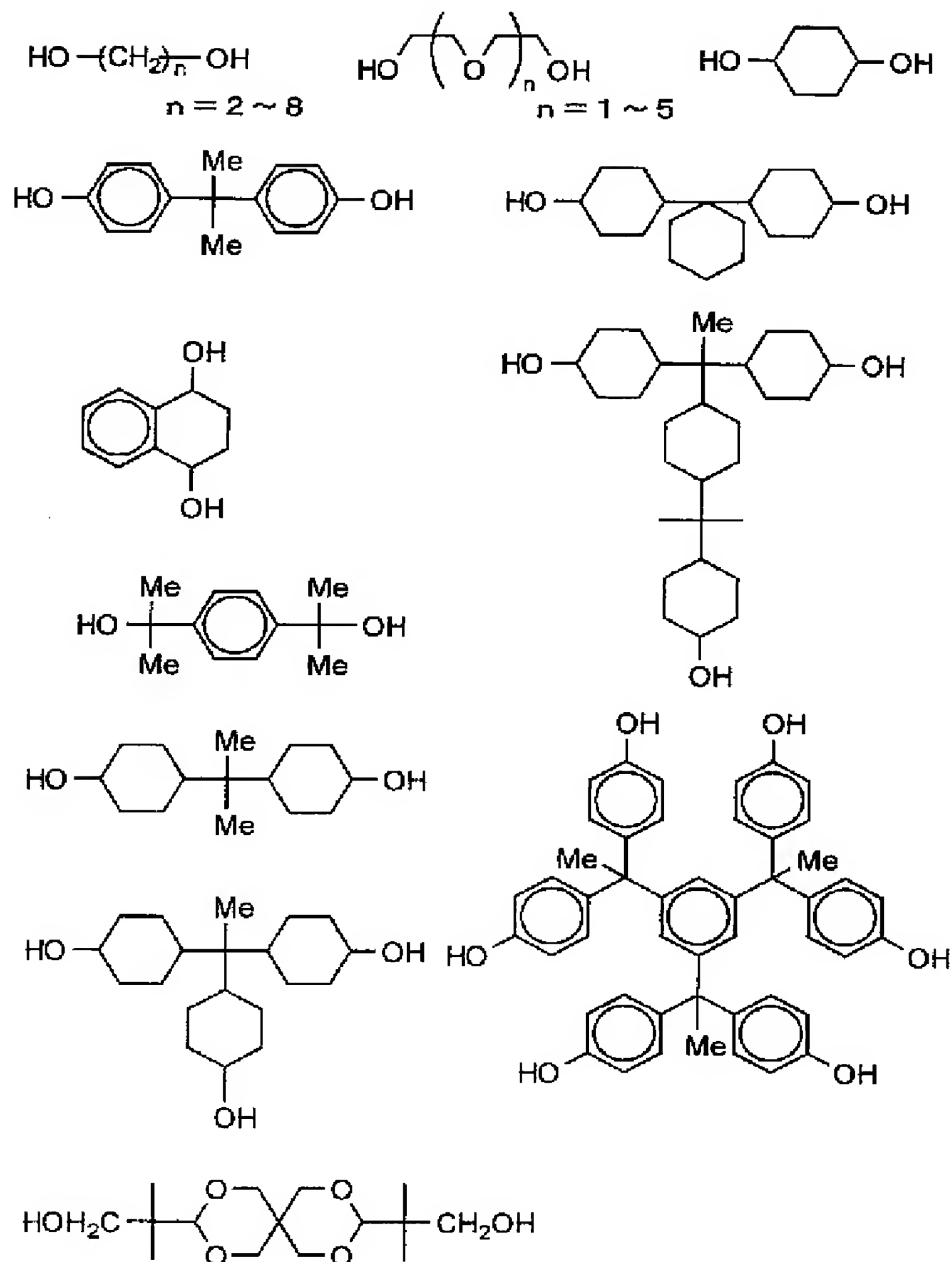
【0099】上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、nBuはn-ブチル基、iso-Buはイソブチル基、tBuはt-ブチル基を表す。

【0100】酸分解性基としてアセタール基を用いる場合、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加してポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の量に対して、0.01～5mol%、更に好ましく

は0.05～4mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2～6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2～4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下にポリヒドロキシ化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0101】

【化42】



【0102】(A) 酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2,000~300,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、300,000を越えると樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【０１０３】また、本発明のポジ型レジスト組成物の（Ａ）成分、即ち酸で分解し得る基を有する樹脂は、２種類以上混合して使用してもよい。（Ａ）成分の使用量は、本発明の組成物の固形分を基準として、４０～９９重量％、好ましくは６０～９８重量％である。

【０１０４】〔４〕酸の作用により分解し、アルカリ現象液への溶解性が増大する分子量３０００以下の化合物（（Ｆ）成分）

(F) 成分は、必要に応じて配合される成分である。

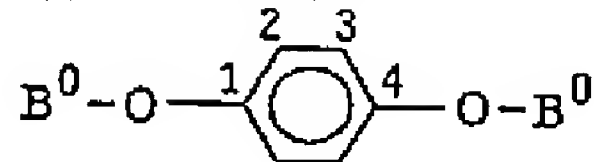
(F) 成分は、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量 3000 以下、好ましくは 200~2,000、更に好ましくは 300~1,500 の低分子量化合物である。

この（F）成分は、非露光部のアルカリ現像液に対する溶解阻止剤として機能している。なお、以下の記載において、「酸分解性溶解阻止化合物」は（F）成分と同義である。

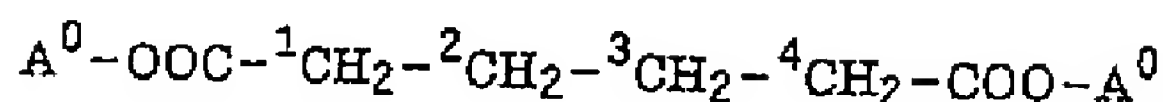
【0105】好ましい（F）成分、即ち好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。より好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、（イ）その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、及び（ロ）酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。また、上記結合原子の上限は、好ましくは50個、より好ましくは30個である。

【0106】酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を

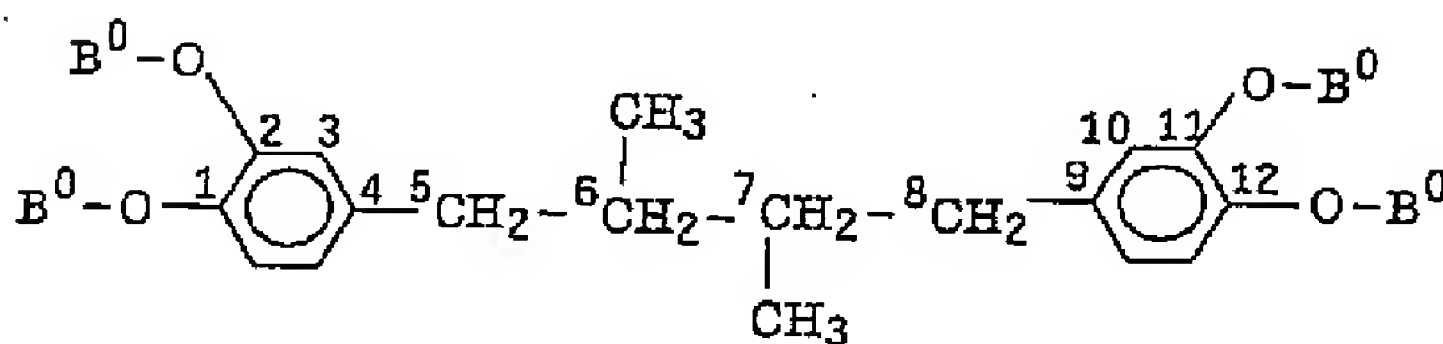
3個以上、好ましくは4個以上有する場合、また酸分解性基を2個有する場合においても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れていれば、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で



(1)



(2)



(3)

酸分解性基: $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

【0108】また、酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。

【0109】酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基を含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})$

$(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-\text{COO}-\text{A}^0$ 基を示す。 R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ 及び $\text{R}^{04} \sim \text{R}^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2個以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-\text{Ar}-$ は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2個以上の芳香族基を示す。

【0110】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、

示される。例えば、下記の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0107】

【化43】

ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0111】酸分解性基として好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等を挙げることができる。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0112】(F)成分は、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特

開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上を示した基、 $-R^0-COO-$ 10 A^0 もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物を包含する。

【0113】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

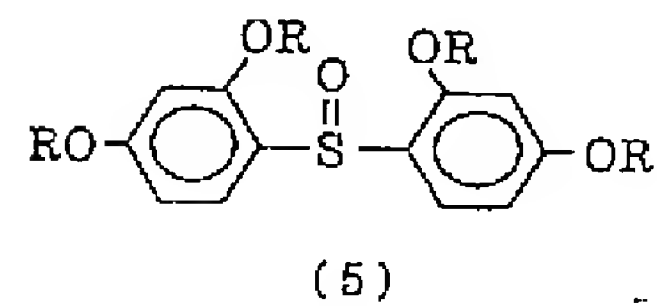
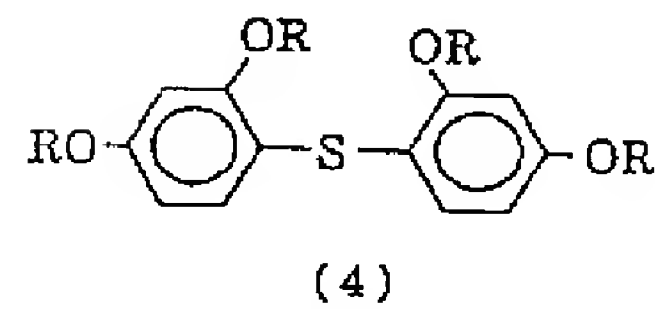
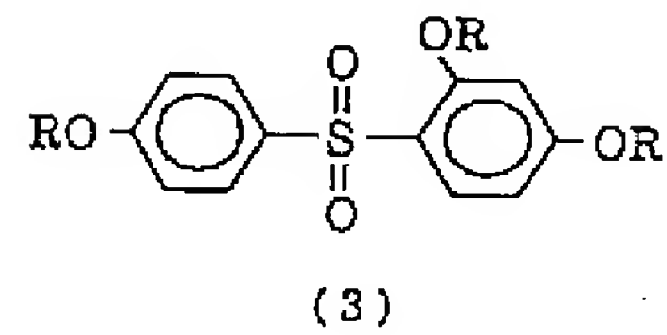
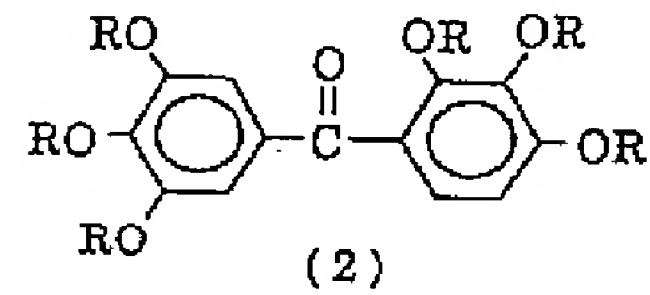
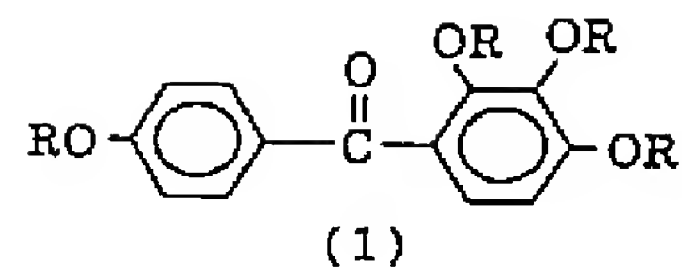
【0114】本発明において、(F)成分の好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

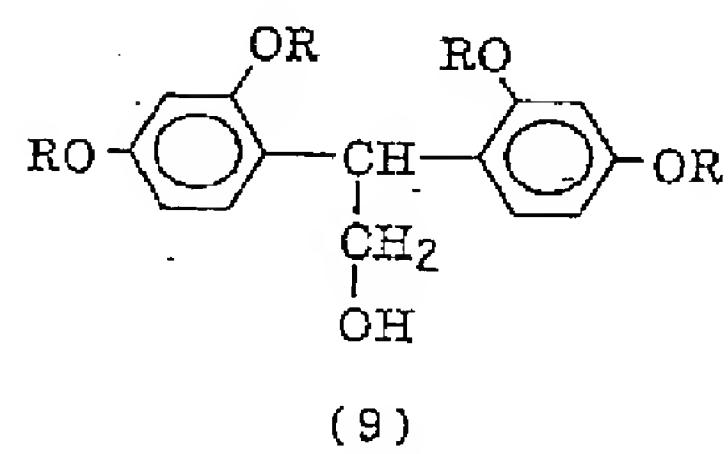
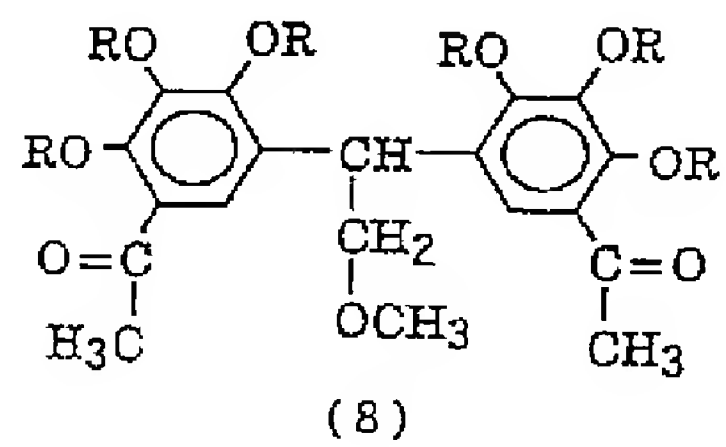
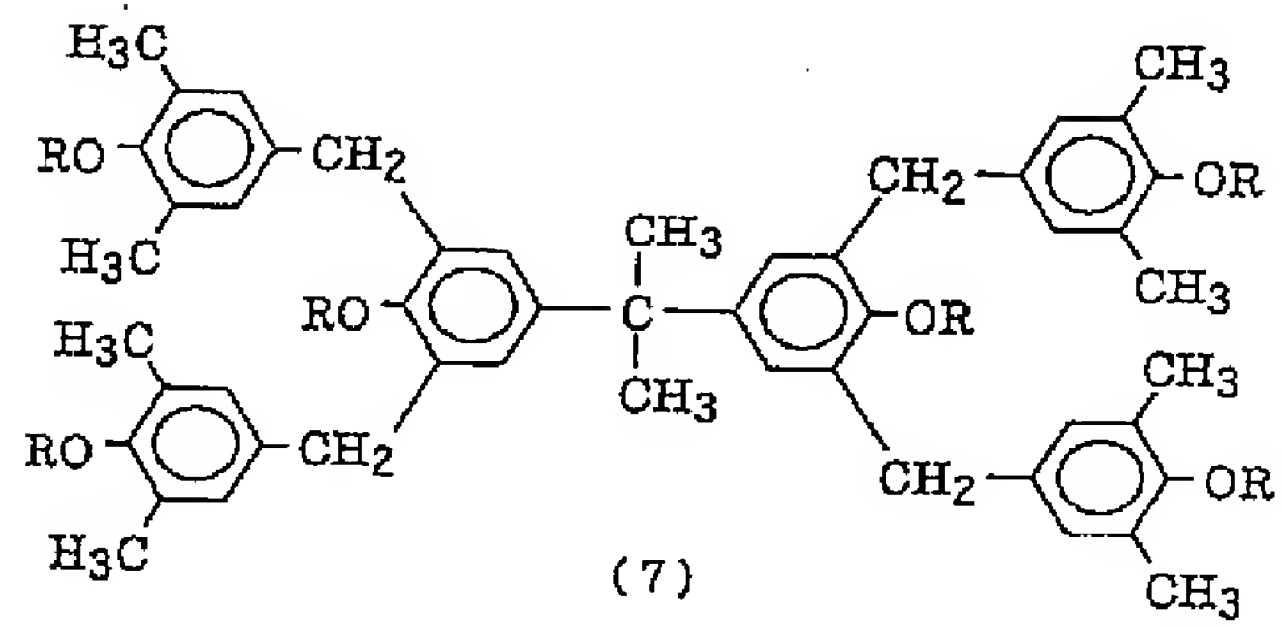
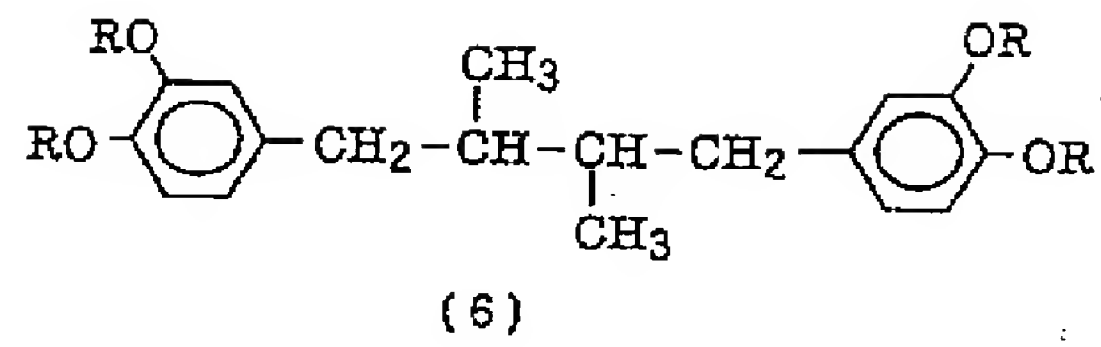
【0115】

【化44】

【0116】

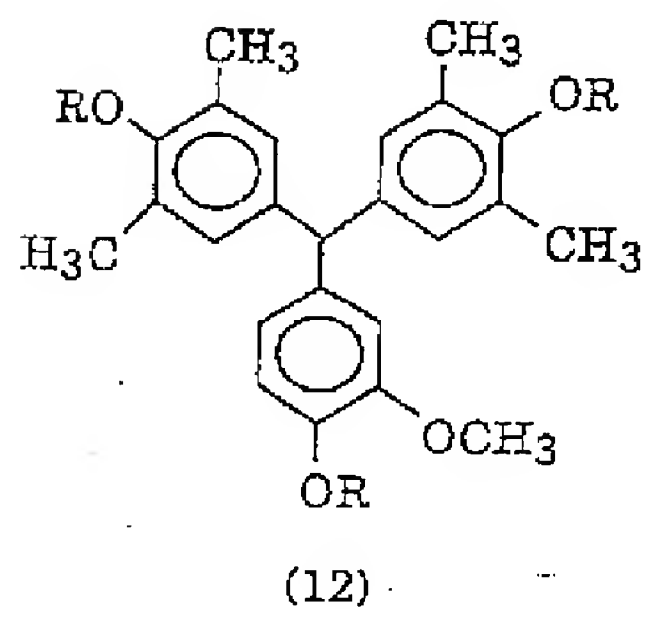
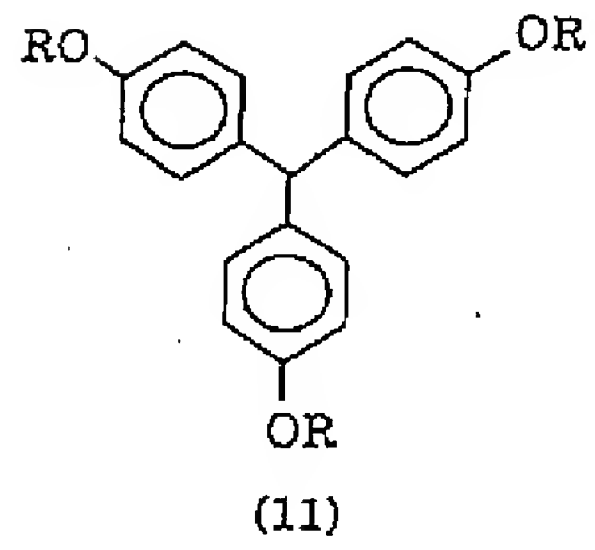
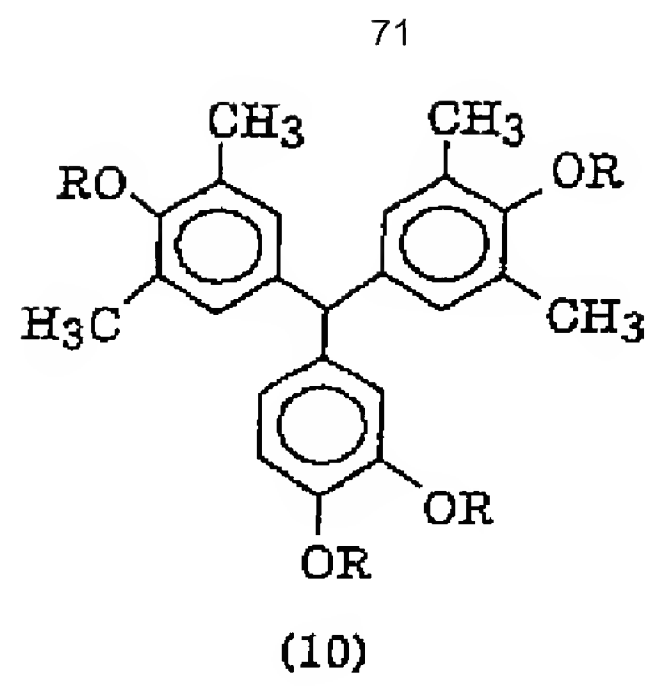
【化45】



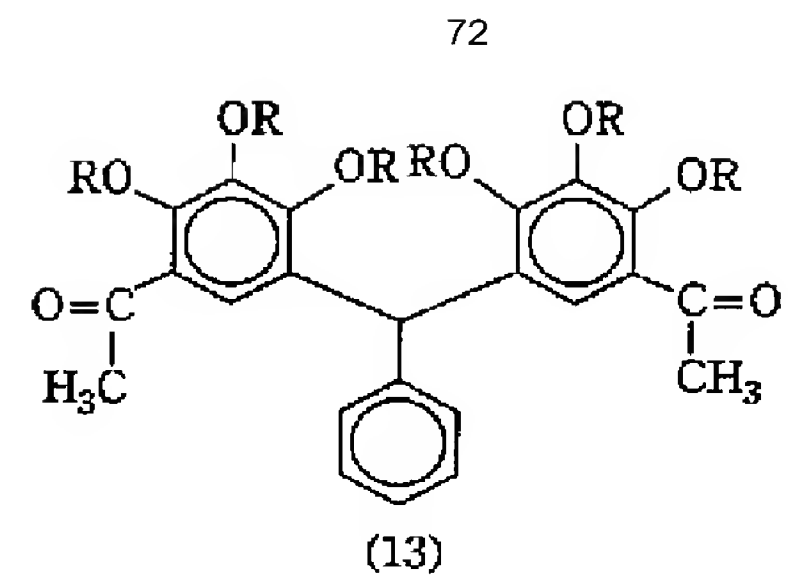


【0117】

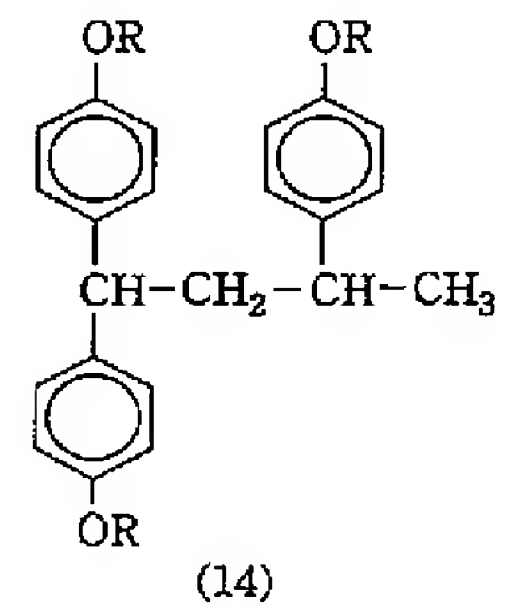
【化46】



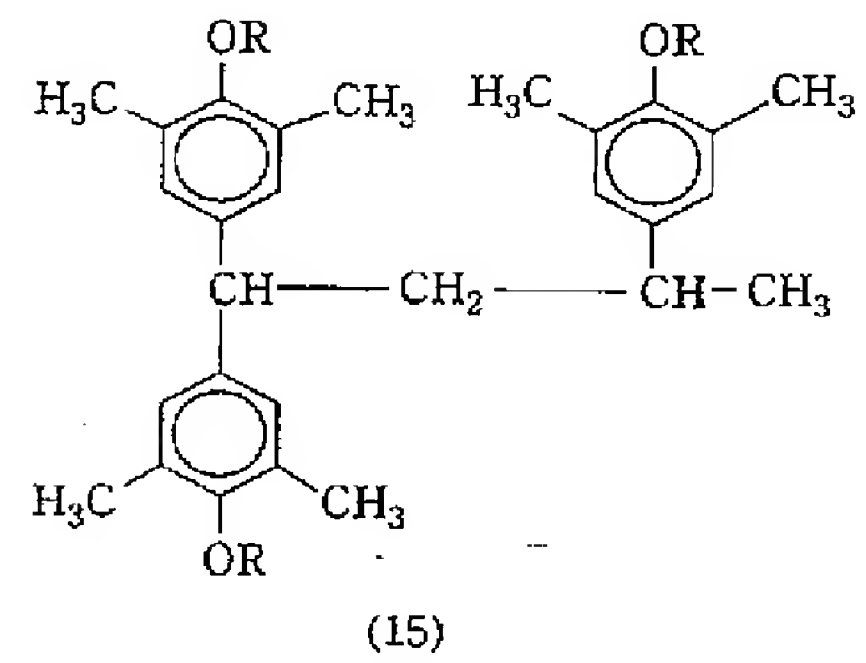
【0118】
【化47】



10



20



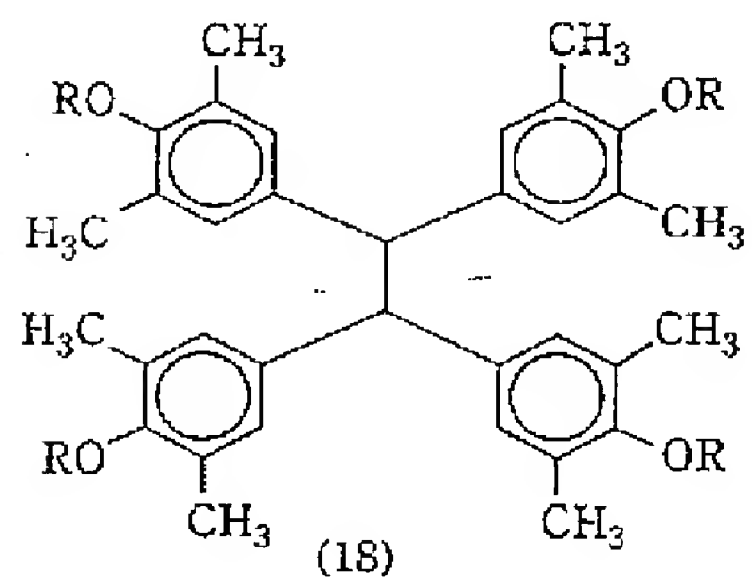
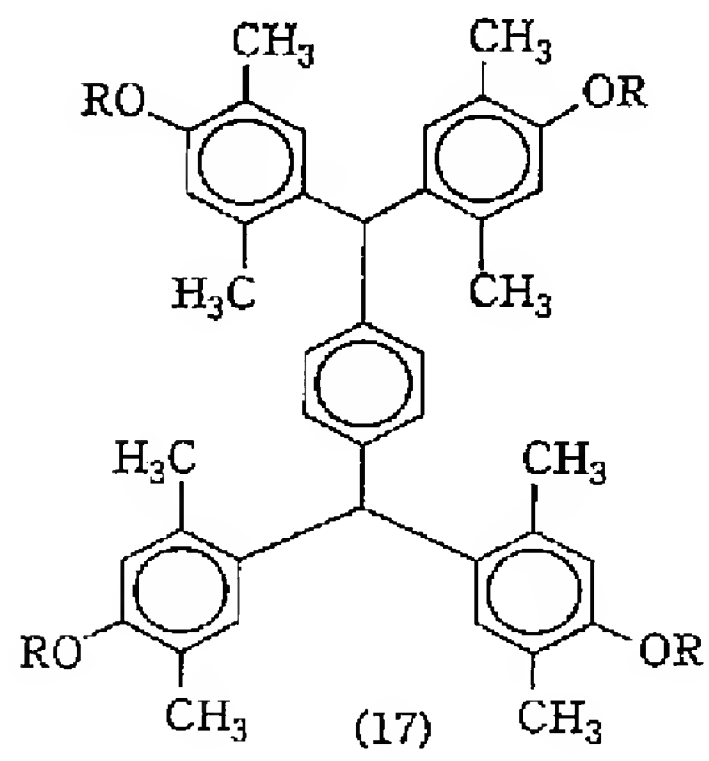
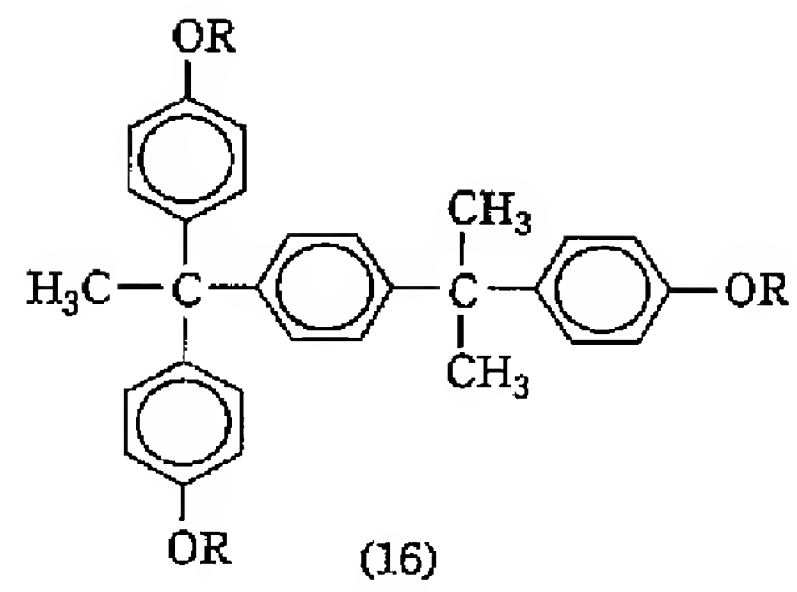
30

【0119】
【化48】

40

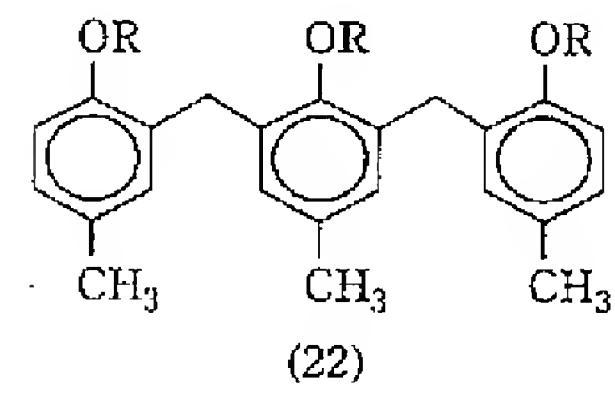
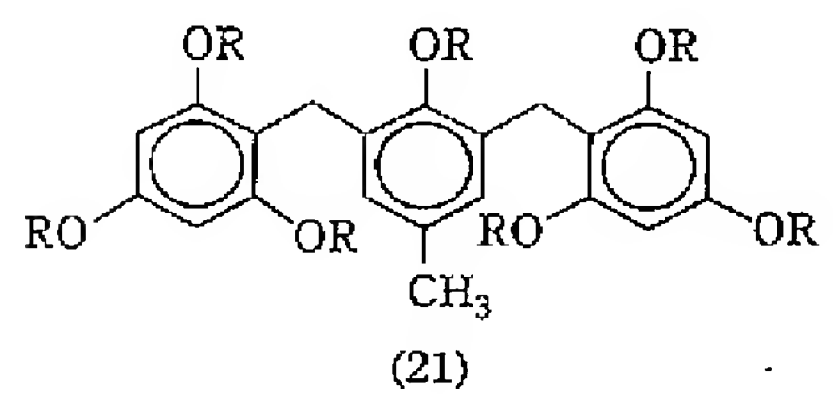
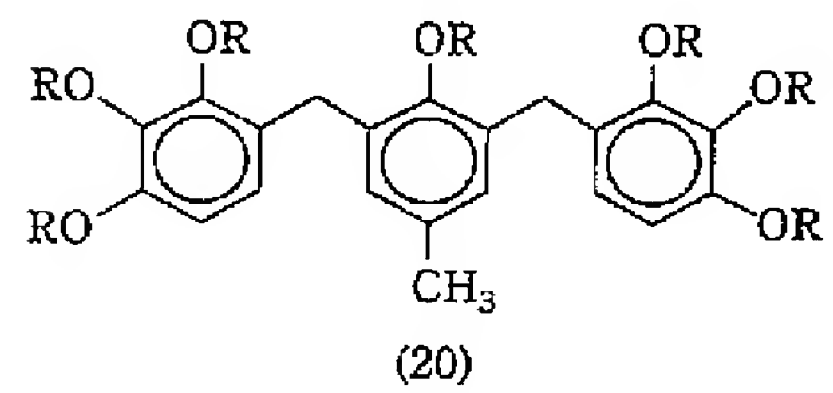
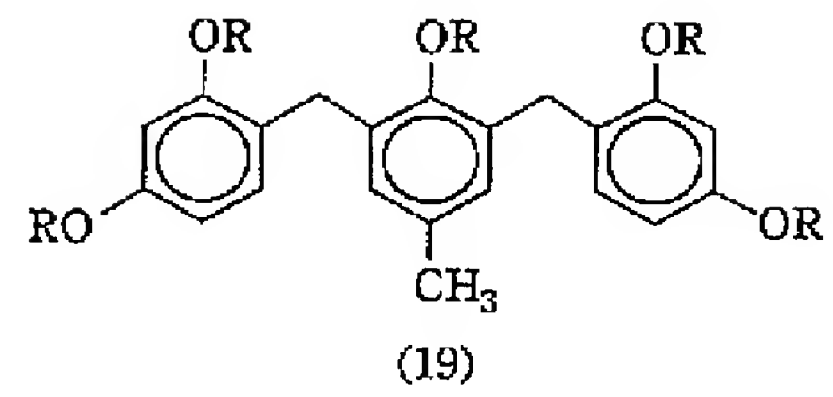
50

73



【0120】
【化49】

74



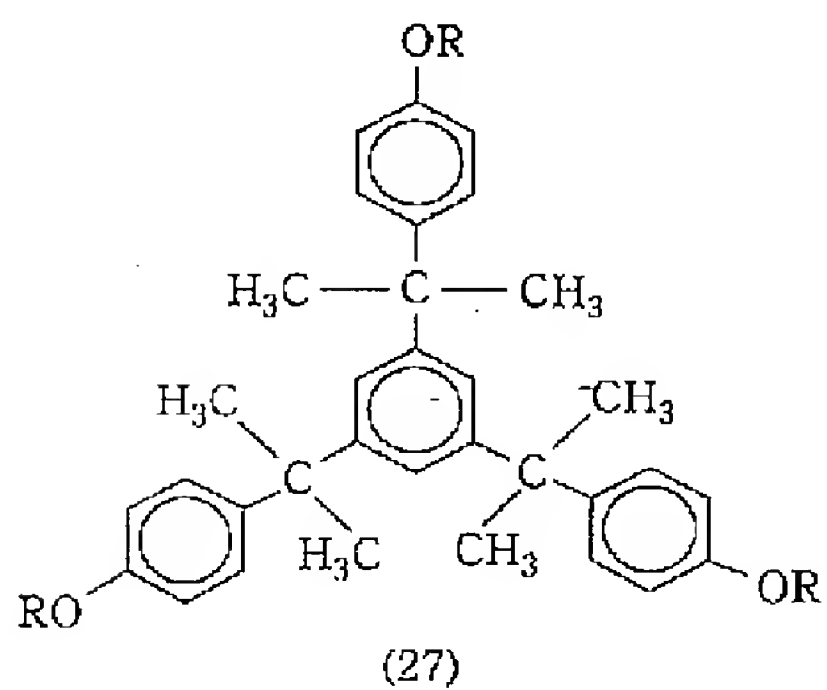
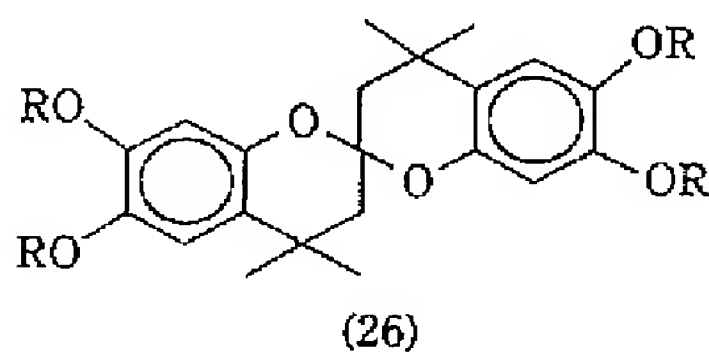
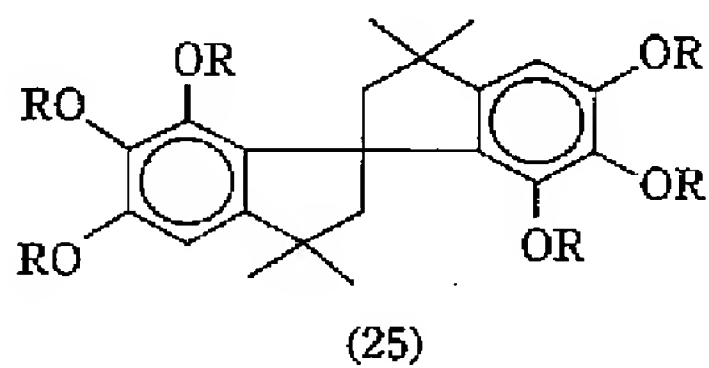
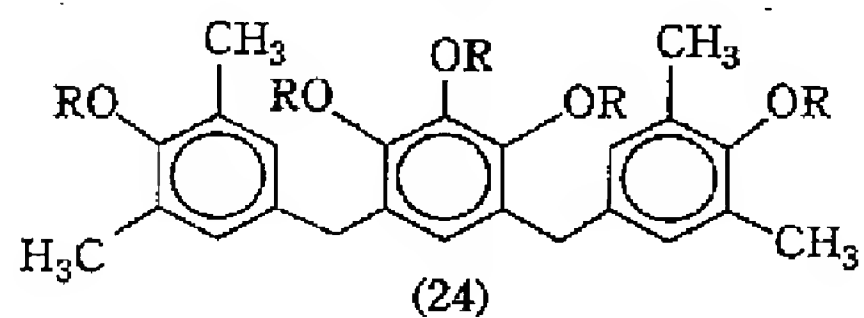
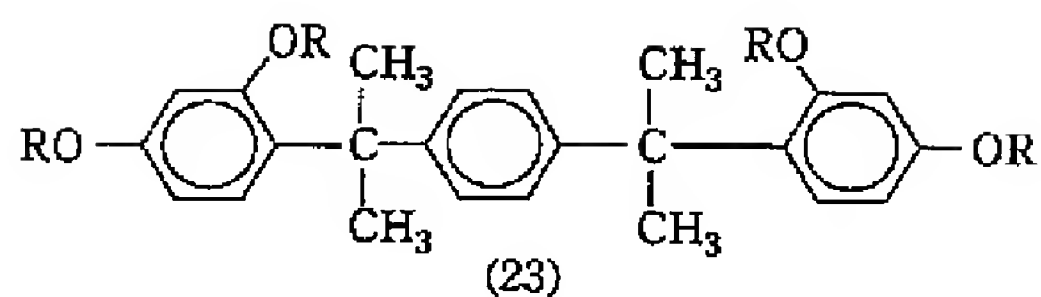
【0121】
【化50】

30

40

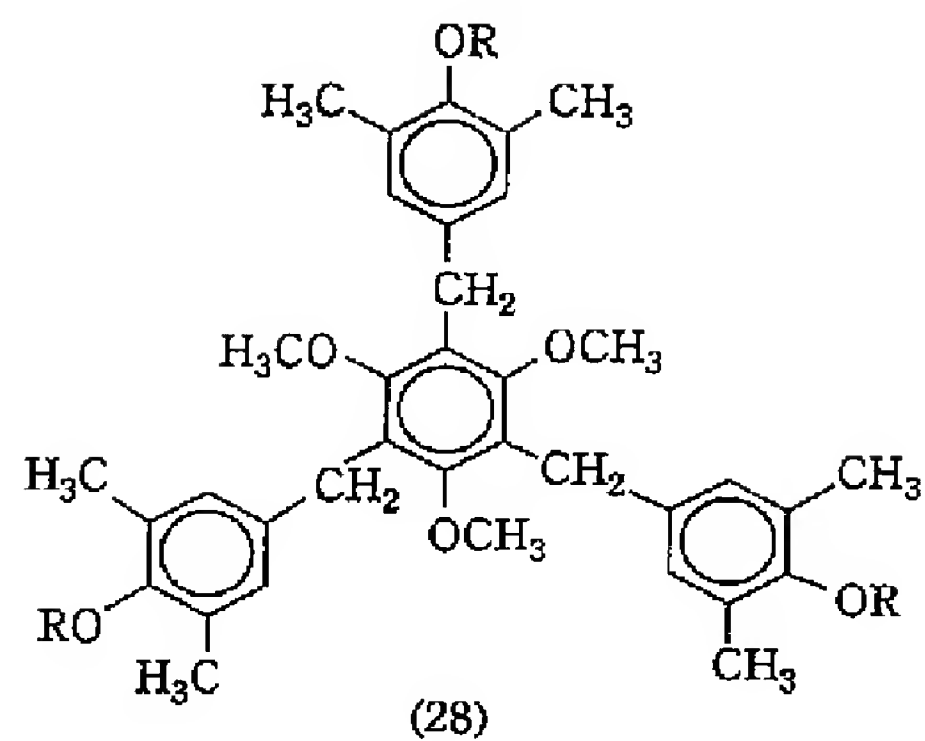
50

75

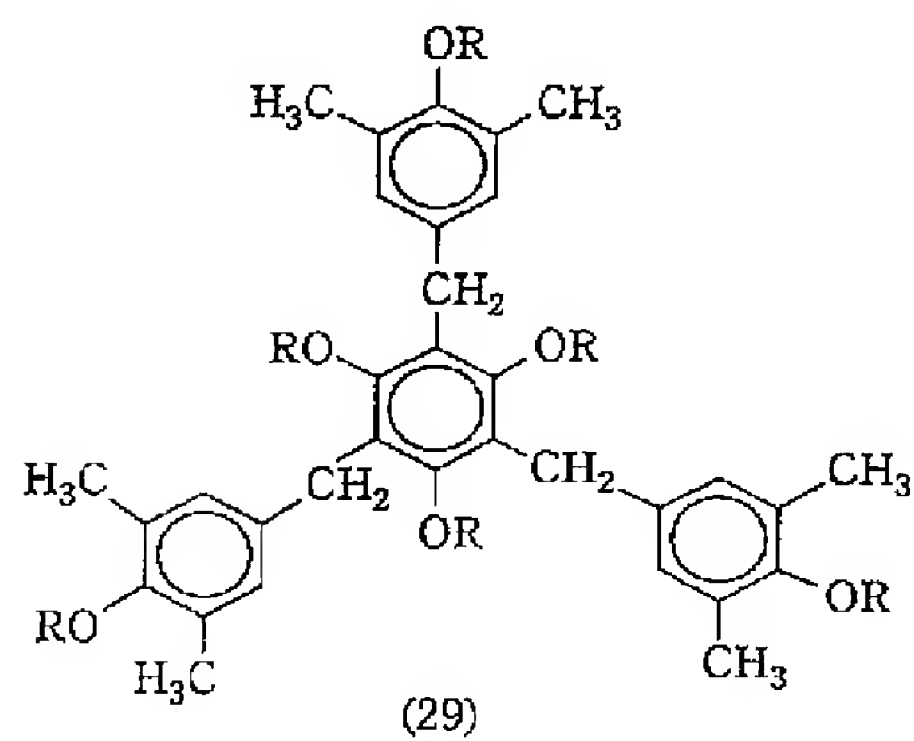


【0122】
【化51】

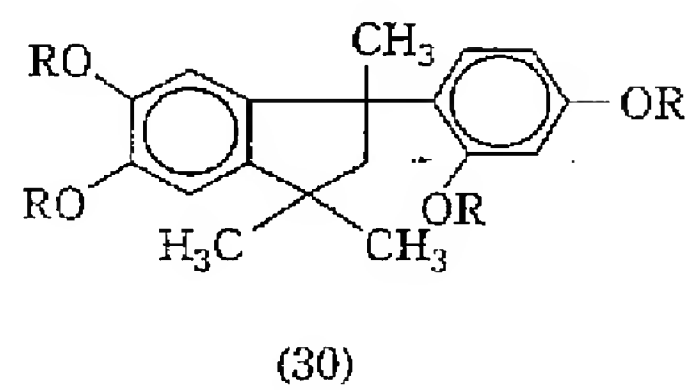
76



10



20

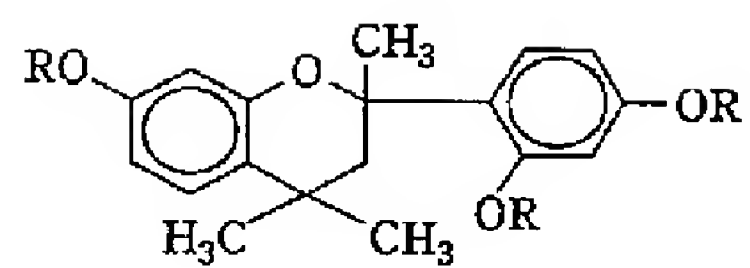


30 【0123】
【化52】

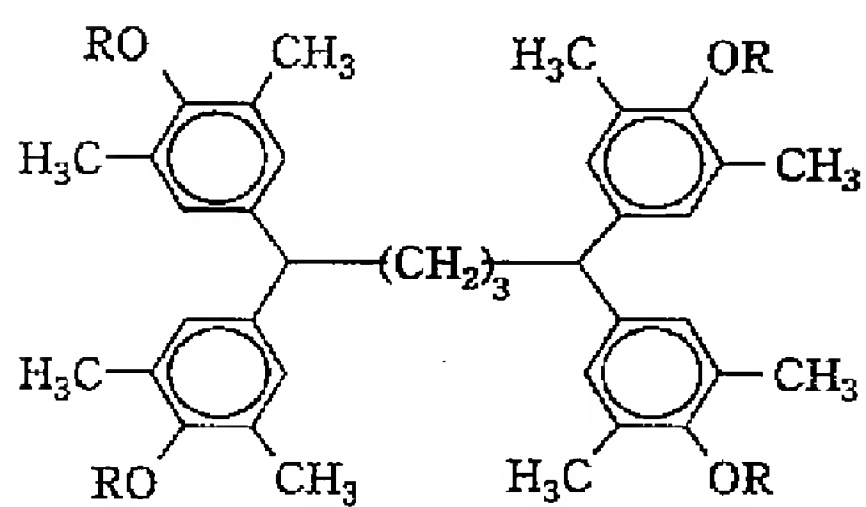
40

50

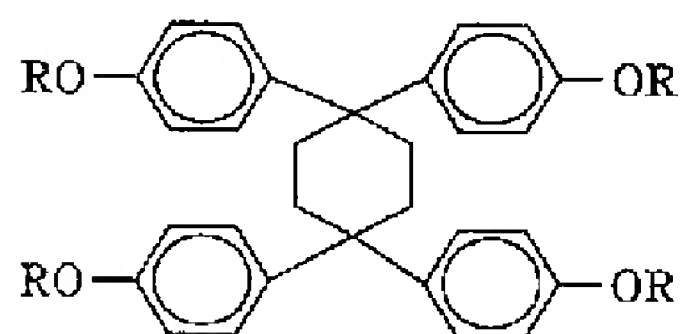
77



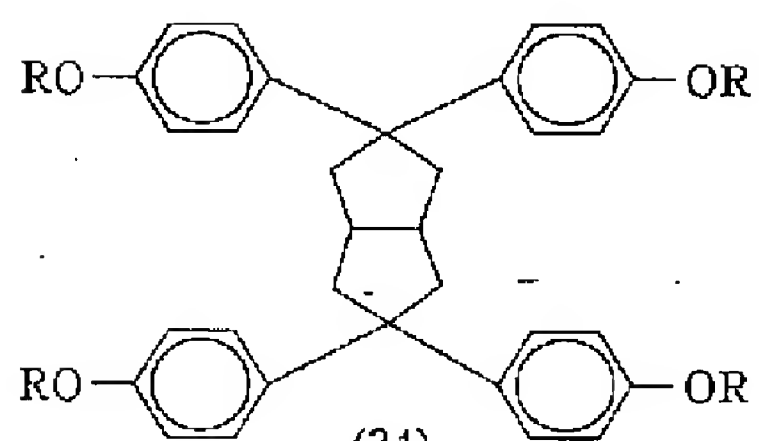
(31)



(32)



(33)

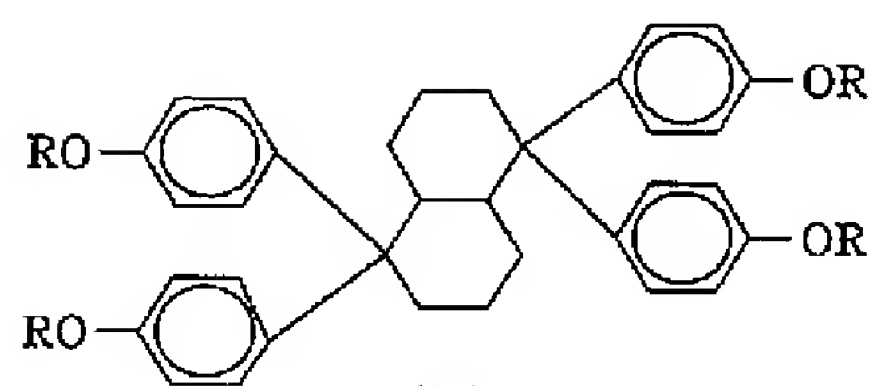


(34)

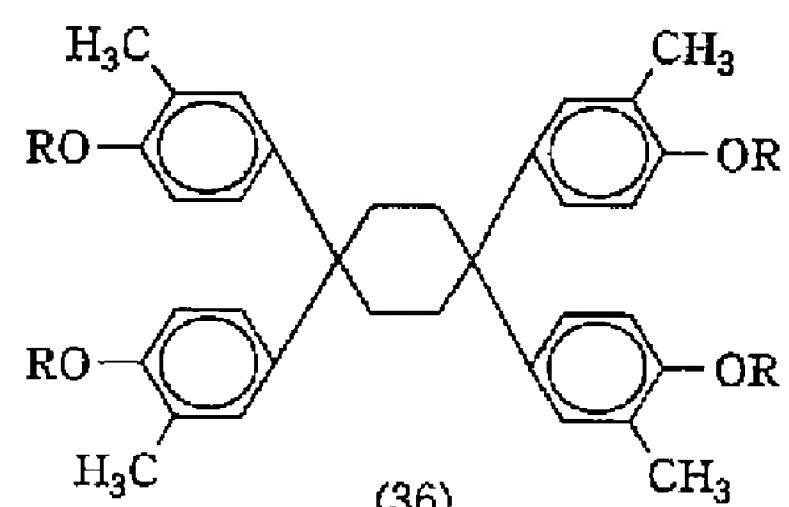
【0124】

【化53】

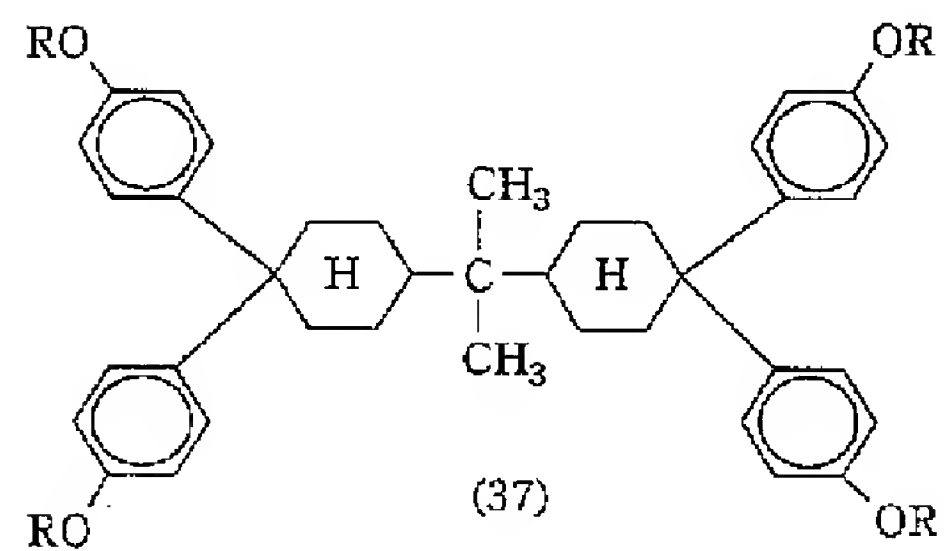
78



(35)



(36)



(37)

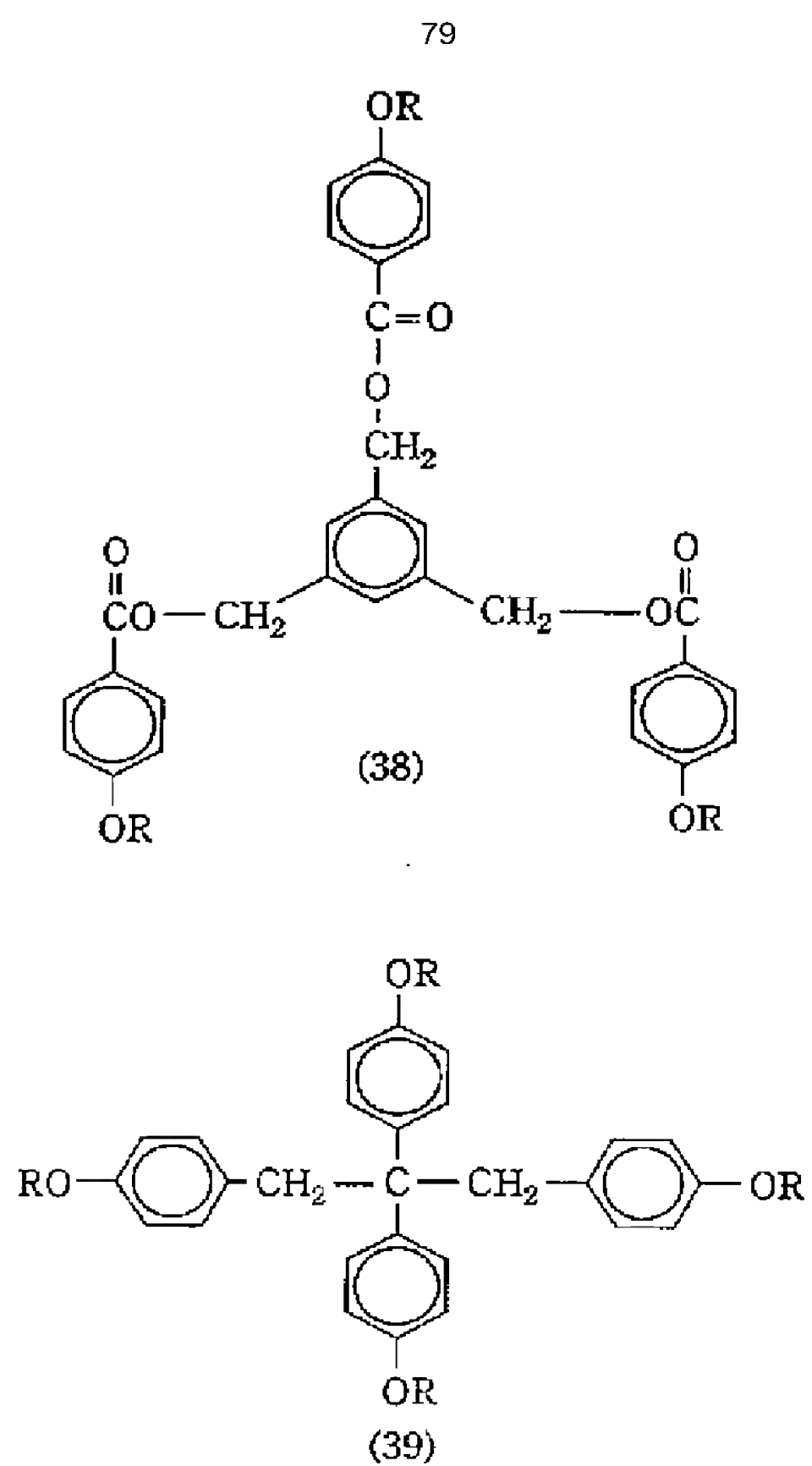
【0125】

【化54】

30

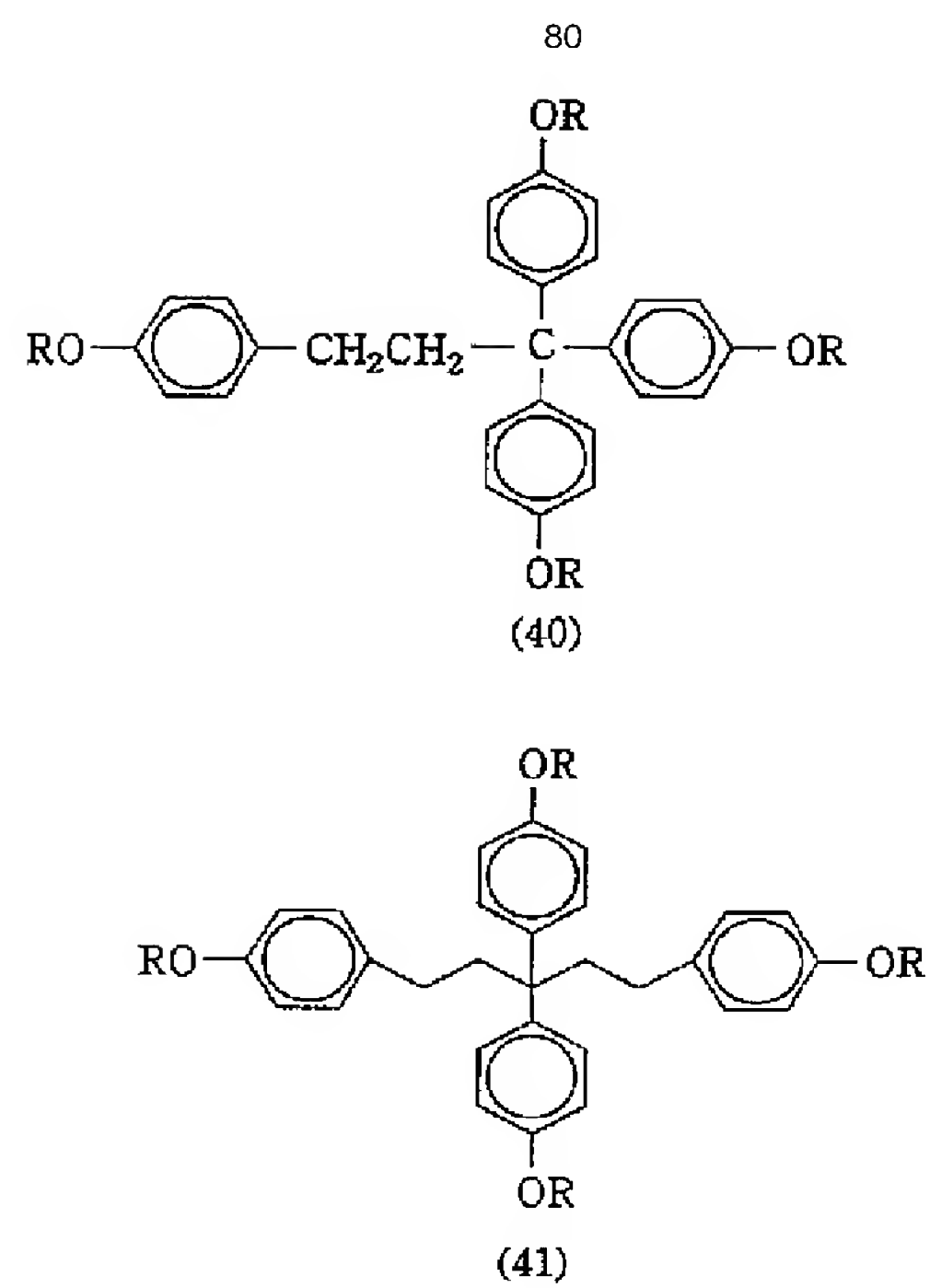
40

50



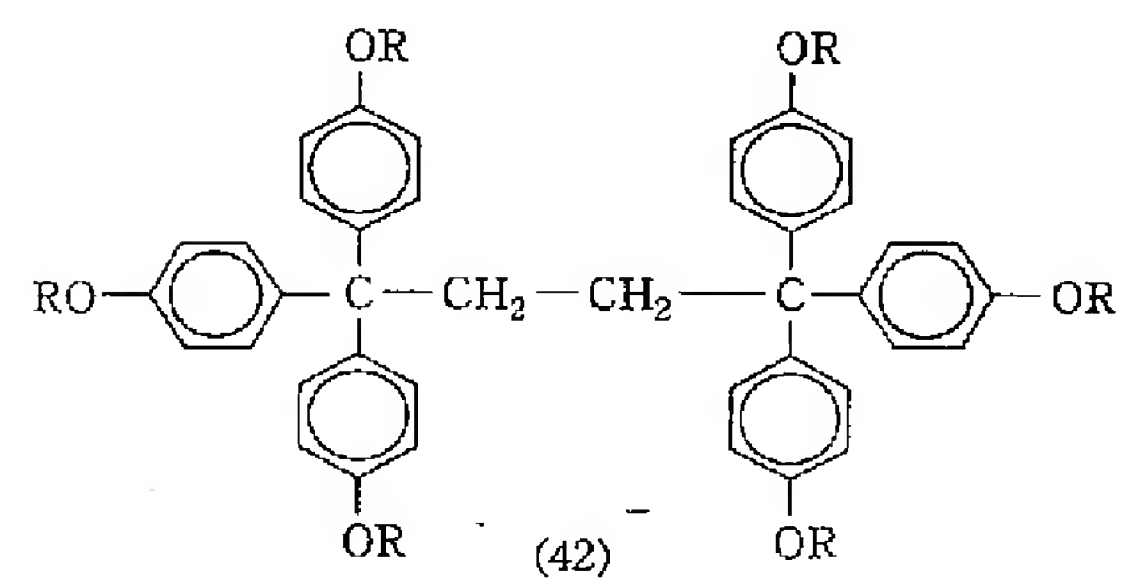
【0126】

【化55】



10

20

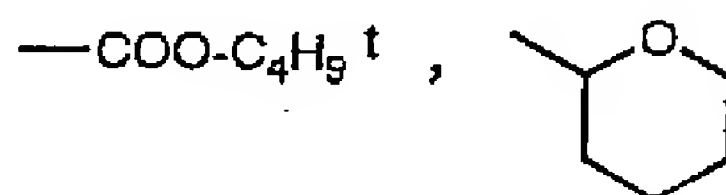
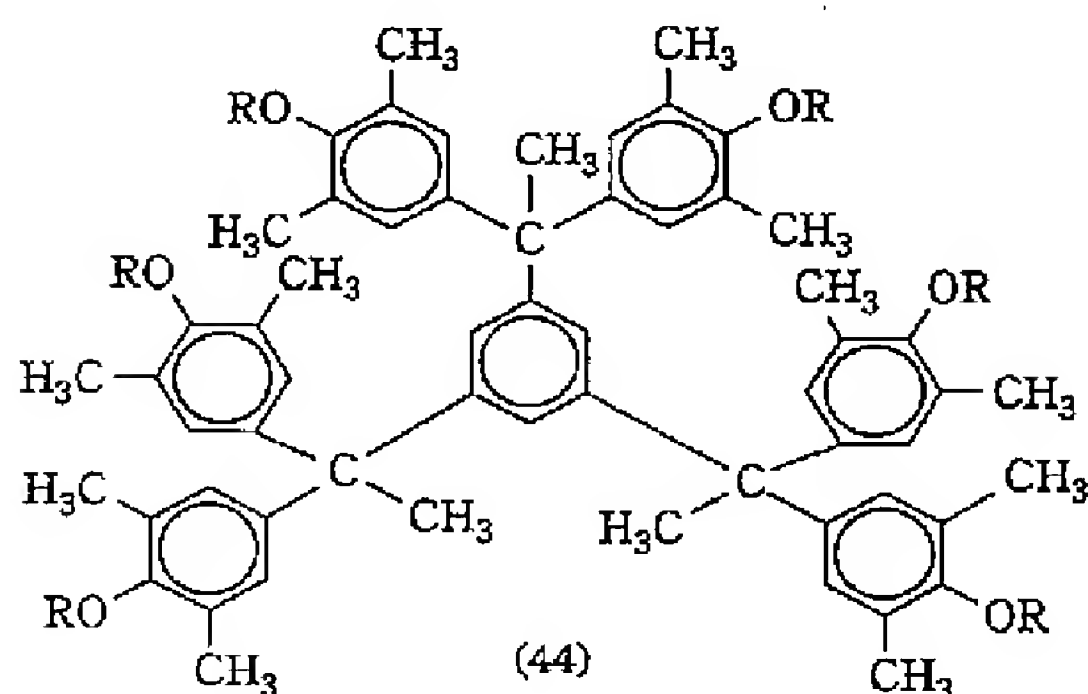
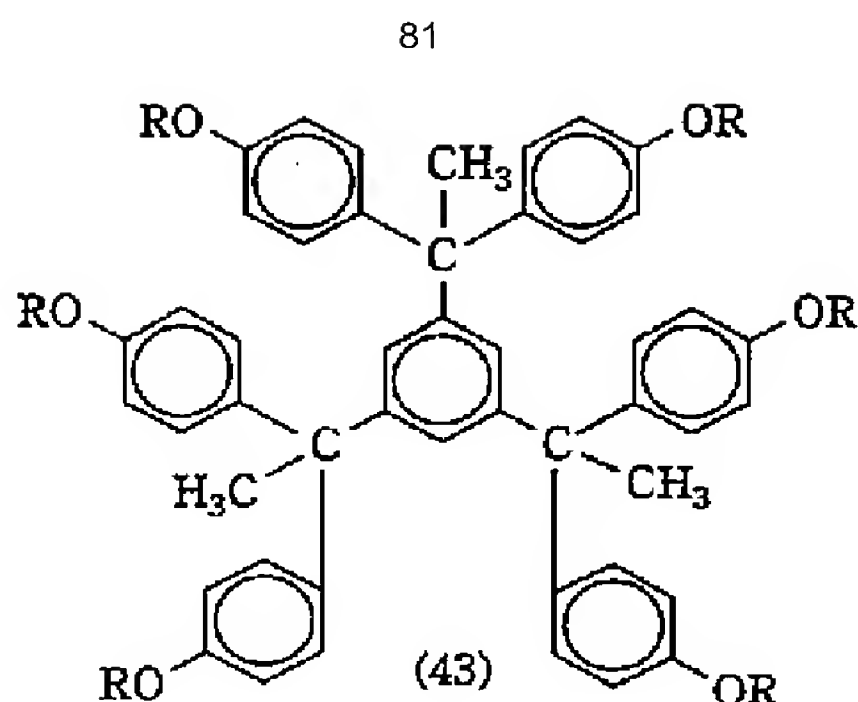


【0127】

30 【化56】

40

50



【0130】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。

【0131】(F)成分の含量は、組成物の固形分を基準として、好ましくは3～45重量%、より好ましくは5～30重量%、更に好ましくは10～20重量%である。

【0132】〔5〕アルカリ可溶性樹脂((G)成分)アルカリ可溶性樹脂は本発明の組成物には添加してもよい成分である。アルカリ可溶性樹脂は、水に不溶でアルカリ現像液に可溶性樹脂であり、組成物のアルカリ溶解性を調節するために用いられる。この樹脂は、酸で分解し得る基を実質上有さない。(G)成分としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトンーピロガロール樹脂、oーポリヒドロキシスチレン、mーポリヒドロキシスチレン、pーポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレンーNー置換マレイミド共重合体、o/pー及びm/pーヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部Oーアルキル化物(例えば、5～30モル%のOーメチル化物、Oー(1ーメトキ

【0128】化合物(1)～(44)中のRは、水素原子、

【0129】

【化57】

シ)エチル化物、Oー(1ーエトキシ)エチル化物、Oー2ーテトラヒドロピラニル化物、Oー(tーブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはOーアシル化物(例えば、5～30モル%のOーアセチル化物、Oー(tーブトキシ)カルボニル化物等)、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーヒドロキシスチレン共重合体、αーメチルスチレンーヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0133】特に好ましい(G)アルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びoーポリヒドロキシスチレン、mーポリヒドロキシスチレン、pーポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部Oーアルキル化、もしくはOーアシル化物、スチレンーヒドロキシスチレン共重合体、αーメチルスチレンーヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0134】ノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000～30,000の範囲であることが好ましい。

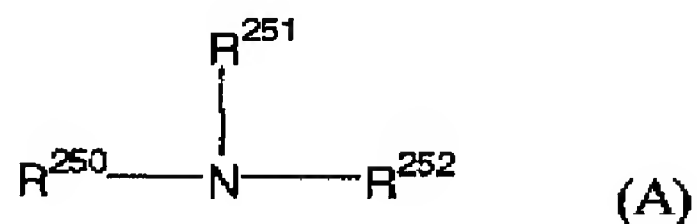
1, 000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30, 000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2, 000～20, 000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～20000、より好ましくは8000～100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、10000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用してもよい。

【0135】アルカリ可溶性樹脂の使用量は、組成物の固形分を基準として、好ましくは40～97重量%、より好ましくは60～90重量%である。

【0136】〔6〕有機塩基性化合物（(D)成分）
本発明のポジ型レジスト組成物に配合することのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。なかでも下記（A）～（E）で示される構造を含む含窒素有機塩基性化合物が好ましい。有機塩基性化合物を用いることにより、露光から後加熱までの経時によっても性能変化を小さくすることができる。

【0137】

【化58】



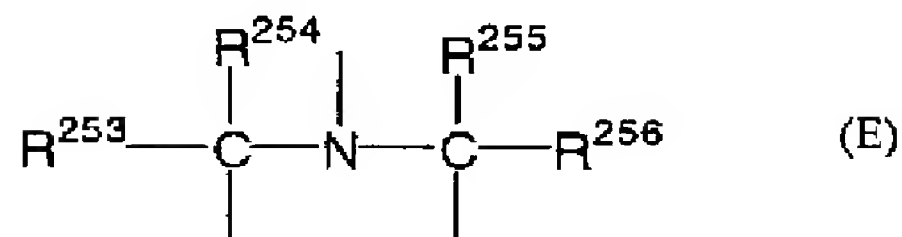
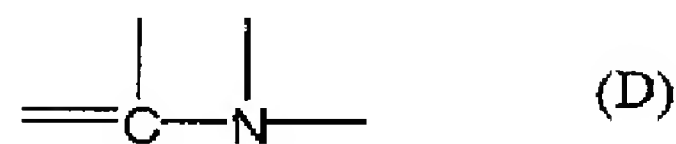
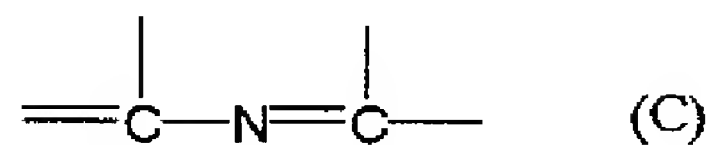
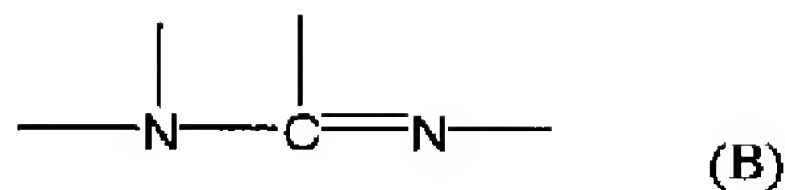
【0138】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一または異なって、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基である。また、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0139】

【化59】

(43)

特開2002-221787



【0140】（式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す）。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられ、モノ、ジ、トリアルキルアミン、置換もしくは未置換のアニリン、置換もしくは未置換のピペリジン、モノあるいはジエタノールアミン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0141】好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-（アミノメチル）ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-（2-アミノエチル）ピペラジン、N-（2-アミノエチル）ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-（2-アミノエチル）

ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素、N-ヒドロキシエチルモルホリン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0142】これらの中でも特に好ましい化合物としては、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素、N-ヒドロキシエチルモルホリンである。これらの有機塩基性化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0143】有機塩基性化合物の使用量は、組成物の固形分を基準として、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0144】〔7〕溶剤(成分(C))

本発明の組成物は溶剤を含有する。溶剤として、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0145】上記の中でも、好ましい溶媒としては2-

ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

10 【0146】〔8〕界面活性剤((E)成分)

本発明のポジ型レジスト組成物は、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤を含むことが好ましい。本発明のポジ型レジスト組成物がフッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、感度、解像力、基板密着性、耐ドライエッチング性が優れ、経時保存後のパーティクル発生が少なく、更に現像欠陥とスカムの少ないレジストパターンが得られる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フローラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾールS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

40 【0147】フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

50 【0148】また、更に以下の界面活性剤を添加することができる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテ

ル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤；アクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフロー

No. 75, No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0149】〔9〕本発明に使用されるその他の成分
本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0150】本発明で利用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0151】このフェノール化合物の好ましい添加量は、アルカリ可溶性樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0152】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で利用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0153】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3',

4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラール、4, 4'-チオビス（1, 3-ジヒドロキシ）ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、4, 4-（ α -メチルベンジリデン）ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス（ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1, 2-トリス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサン、1, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1, 3-トリス（ヒドロキシフェニル）ブタン、パラ〔 α , α , α' , α' -テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）〕-キシレン等を挙げることができる。

【0154】〔ポジ型レジスト組成物の調製及びその使用〕以上、本発明のポジ型レジスト組成物に含有される各成分を説明した。次に、本発明のポジ型レジスト組成物の調製方法及びその使用方法について説明する。本発明の組成物は、上記各成分を溶解する前記溶媒に溶かして支持体上に塗布する。

【0155】上記組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布する。そのレジスト膜厚は、本発明においては、2000オングストローム～4500オングストロームの膜厚であり、より好ましくは2000オングストローム～4000オングストロームの膜厚である。膜厚が2000オングストローム未満では、本発明の効果が得られず、耐ドライエッチング性が悪化する。膜厚が4500オングストロームを超えると本発明の効果が得られない。その後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで、照射エネルギー線としては、波長が1nm～250nmの放射線を上げることができ、具体的にはKrFエキシマレーザー光（248nm）、ArFエキシマレーザー光（193nm）、F₂エキシマレーザー光（157nm）、EUV（13nm）などが挙げられる。

【0156】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルア

ミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0157】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲がこれによりいささかも限定されるものではない。

【0158】合成例1〔(A)成分である樹脂の合成〕

(1) <p-(1-(シクロヘキシルエトキシ)エトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(30/70)(樹脂A-25)の合成>

p-ヒドロキシスチレン(日本曹達製VP-8000)70gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)320gに加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後20℃まで冷却した。この溶液にピリジニウム-p-トルエンスルホネート0.35gおよびシクロヘキサンエタノール22.4gを加えた。この溶液にt-ブチルビニルエーテル17.5gをゆっくり加え、20℃で5時間反応させた。反応液にトリエチルアミン0.28g、酢酸エチル320mlを加え、これを蒸留水150mlで3回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン100mlに溶解させこれを、蒸留水2Lにゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が54g得られた。

【0159】(2) <p-(1-(シクロヘキシルエトキシ)エトキシ)スチレン/p-アセトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン(30/10/60)樹脂A-38の合成>

p-ヒドロキシスチレン(日本曹達製VP-8000)70gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)320gに加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後20℃まで冷却した。この溶液にピリジニウム-p-トルエンスルホネート0.35gおよびシクロヘキサンエタノール22.4gを加えた。この溶液にt-ブチルビニルエーテル17.5gをゆっくり加え、20℃で5時間反応させた。反応液にピリジン5.53gを加え、これに無水酢酸5.9gをゆっくり加えた。室温で1時間反応させ、この溶液に酢酸エチル320mlを加え、これを蒸留水150mlで3回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン100mlに溶解させこれを、蒸留水2Lにゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が58g得られた。

【0160】(3)上記(1)及び(2)と同様の方法を用いることにより下記樹脂を合成した。

A-3; p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(35/65)分子量15000、分散度(Mw/Mn)1.1

A-7; p-(1-isoブトキシエトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(30/70)分子量6000、分散度(Mw/Mn)1.2

10 A-14; p-(1-isoブトキシエトキシ)スチレン/p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(20/10/70)、分子量10000、分散度(Mw/Mn)1.2

A-15; p-ヒドロキシスチレン/p-(1-isoブトキシエトキシ)スチレン/架橋ユニット(77/21/2)、分子量30000、分散度(Mw/Mn)3.5

A-22; p-(1-ベンジルオキシエトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(25/75)分子量13000、分散度(Mw/Mn)1.3

20 A-36; p-(1-フェネチルオキシエトキシ)スチレン/p-アセトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン(30/10/60)分子量11000、分散度(Mw/Mn)1.2

A-43; p-(1-(シクロヘキシルエトキシ)エトキシ)スチレン/p-t-ブチルスチレン/p-ヒドロキシスチレン(30/8/62)分子量18000、分散度(Mw/Mn)2.3

30 A-52; p-ヒドロキシスチレン/p-(1-エトキシエトキシスチレン)/t-ブチルアクリレート/スチレン(54/18/10/18)、分子量12000、分散度(Mw/Mn)2.8

A-53; p-ヒドロキシスチレン/p-(1-エトキシエトキシスチレン)/t-ブチルアクリレート(46/19/35)、分子量13000、分散度(Mw/Mn)2.7

40 A-54; p-ヒドロキシスチレン/p-(1-エトキシエトキシスチレン)/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルオキシスチレン(46/19/20/15)、分子量12000、分散度(Mw/Mn)2.9

【0161】さらに、(A)成分である下記の樹脂を合成した。

(4) <A-48; p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート(79/21)の合成>

50 p-ビニルフェノール84.1g、t-ブチルアクリレート22.4gをジオキサン150gに溶解し、1時間窒素気流を導入した。2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル6.91gを添加し、窒素気流下混合液を75℃に加熱し12時間重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、アセトン150gを添加して希釈後大量のヘキサン

中に滴下し、固体のポリマーを得た。アセトン希釈と、ヘキサンへの投入を3回繰り返し、残存モノマーを除去した。得られたポリマーを、60℃で減圧乾燥し、ポリマーA-48を得た。NMRによる分析の結果、p-ビニルフェノール：t-ブチルアクリレートの組成比率は79：21であった。Mwは12,000、分散度(Mw/Mn)は2.6であった。

【0162】(5) <A-16；p-(1-isobutoxy)styrene/styrene/t-butylacrylate (20/59/21)の合成>
 上記ポリマー(A-48)20gをプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PGMEA)80gに溶解し、60℃に加熱した後徐々に系を減圧にして20mmHgとし、PGMEAと系中の水を共沸脱水した。共沸脱水の後20℃まで冷却し、イソブチルビニルエーテルを2.2gを添加し、更にp-トルエンスルホン酸を3mg添加した。添加後反応を2時間行い、トリエチルアミン少量添加により酸を中和した。その後、反応液に酢酸エチルを投入し、イオン交換水で洗浄することで塩を除去した。更に、反応液から酢酸エチルと水を減圧留去することで目的物であるポリマーA-16を得た。

【0163】(6) A-51；p-ヒドロキシスチレン/スチレン/t-ブチルアクリレート(78/7/15)(分子量13100、分散度(Mw/Mn)2.7)の合成を、上記樹脂A-48と同様に合成した。

(7) <A-49；p-ヒドロキシスチレン/p-(t-butylcarbonyloxy)styrene(60/40)の合成>

ポリp-ヒドロキシスチレン(日本曹達製VP-8000、重量平均分子量11000)をピリジン40mlに溶解させ、これに室温攪拌下二炭酸ジ-t-ブチル1.28gを添加した。室温で3時間反応させた後、イオン交換水1リットル/濃塩酸20gの溶液に投入した。析出した粉体を、ろ過、水洗、乾燥し、p-ヒドロキシスチレン/p-(t-ブチルオキシカルボニルオキシ)ス

チレン共重合体(60/40)を得た。

【0164】実施例1～15及び比較例1～4

表-1(処方)に示す配合に従い、各成分を溶剤に溶解して、固形分濃度11%に調液し、この溶液を0.1μmのポリエチレン製フィルターで濾過してレジスト溶液を調整した。このレジストについて下記評価を行った。

(KrFエキシマレーザー露光評価)レジスト溶液、スピンコーターを用いて、反射防止膜(DUV42-6 Brewer Science, Inc. 製)を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120℃90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、表-1に示す膜厚のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザーステップパー(NA=0.63)を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに110℃90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23℃60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンから下記の方法でレジスト性能を評価した。

[解像力] 0.20μmをラインアンドスペース用マスクパターンの寸法を再現する露光量における限界解像力を定義した。

[DOF] 0.16μmのラインアンドスペース用マスクパターンの寸法を再現する露光量におけるフォーカス余裕度(フォーカスの幅)を定義した。

[LER] ラインエッジラフネスの測定は、0.17μmのラインアンドスペース用マスクパターンの寸法を再現する露光量において測長走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行い、測定モニタ内で、パターンエッジの片側を複数位置で検出し、ライン方向と垂直な方向の検出位置のばらつきの分散(3σ)をエッジラフネスと定義した。

【0165】

【表1】

表-1 処方

構成	樹脂番号(g)	PAG(g)	含窒素塩基性化合物(g)	界面活性剤(ppm)	溶剤(比)
Resist 1	A-3(10)	PAG-A (0.5)	E1(0.015)	W-1(100)	PGMEA
Resist 2	A-15(10)	PAG-B (0.4)	E1(0.015)	---	PGMEA/PGME(8/2)
Resist 3	A-43(10)	PAG-A (0.48)	E2(0.015)	W-2(100)	PGMEA
Resist 4	A-51(10)	PAG-C (0.5)	E3(0.010) E2(0.015)	W-2(100)	PGMEA
Resist 5	A-3(10)	(I-3) (0.6)	E3(0.04)	W-1(100)	PGMEA
Resist 6	A-15(10)	(II-4) (0.5)	E3(0.015)	W-1(100)	PGMEA/PGME(8/2)
Resist 7	A-43(10)	(II-3) (0.45)	E3(0.015) E1(0.010)	W-2(100)	PGMEA
Resist 8	A-16(10)	(II-3) (0.5)	E3(0.015)	W-2(100)	EL/EEP(8/2)
Resist 9	A-17(10)	(II-4) (0.52)	E3(0.015) E1(0.015)	W-3 (80)	PGMEA/PGME(8/2)
Resist 10	A-51(10)	(II-3) (0.4)	E3(0.02)	W-3 (80)	PGMEA
Resist 11	A-3(10)	PAG-D(0.2) (II-4)(0.3)	E3(0.015) E2(0.015)	W-1(100)	EL/EEP(7/3)
Resist 12	A-53(10)	(II-8) (0.5)	E2(0.025)		PGMEA
Resist 13	A-3(5) A-15(5)	(I-3)(0.4) (II-2)(0.1)	E2(0.019)	W-2(100)	PGMEA
Resist 14	A-3(5) A-16(6)	(II-2)(0.5) (II-8)(0.3)	E2(0.015) E3(0.015) E1(0.015)	W-1(100)	PGMEA/BL(8/2)
Resist 15	A-14(5) A-43(5)	(I-3)(0.4) (I-10)(0.4)	E1(0.015)	W-1(100)	PGMEA
Resist 16	A-25(4) A-36(6)	PAG-D(0.1) (II-2)(0.5), (II-10)(0.3)	E1(0.020)	W-4 (20)	PGMEA
Resist 17	A-15(5) A-51(5)	PAG-A(0.1), PAG-D(0.1) (II-2)(0.3)	E1(0.025)	W-3 (80) W-4 (20)	PGMEA
Resist 18	A-7(10)	PAG-B(0.2) (II-4)(0.3)	E1(0.015)	W-1(100)	EL/EEP(8/2)
Resist 19	A-22(10)	(II-1) (0.46)	E1(0.010) E2(0.015)	W-3 (80)	CH

【0166】 (表-1の成分の説明)

PAG-A：トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート

PAG-B：トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート

PAG-C：トリフェニルスルホニウム プロパンスルホネート

PAG-D：ビス(シクロヘキシルスルフォニル)ジアゾメタン

(含窒素塩基性化合物成分)

E1：1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン

E2：2,4,5-トリフェニルイミダゾール

E3：トリ-n-ブチルアミン

E4：N-ヒドロキシエチルピペリジン

(界面活性剤成分)

W-1：メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

W-2：メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及

びシリコン系)

W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)

W-4：トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)(フッ素系)

(溶剤)

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

30 PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル(1-メトキシ-2-プロパノール)

EL：乳酸エチル

EEP：エトキシプロピオン酸エチル

BL：γ-ブチラクトン

CH：シクロヘキサノン

表-1に示されている混合溶剤における比は、重量比である。

【0167】

【表2】

表-2 評価

	評価サンプル	評価膜厚 [ナノメートル]	解像力 [μm]	D O F [μm] @0.16μm	L E R [nm]
比較例 1	Resist- 1	3000	0.185	0	—
比較例 2	Resist- 2	3500	0.17	0	—
比較例 3	Resist- 3	4000	0.16	0.15	11.5
比較例 4	Resist- 4	4000	0.165	0	—
比較例 5	Resist- 5	6000	0.18	0	—
比較例 6	Resist- 9	5500	0.16	0.15	11.3
比較例 7	Resist- 1	6000	0.20	0	—
実施例 1	Resist- 5	3000	0.14	0.75	5.8
実施例 2	Resist- 6	3000	0.14	0.6	4.9
実施例 3	Resist- 7	4000	0.145	0.6	3.8
実施例 4	Resist- 8	3000	0.14	0.75	6.0
実施例 5	Resist- 9	3000	0.14	0.75	5.2
実施例 6	Resist-10	4000	0.145	0.6	4.4
実施例 7	Resist-11	3000	0.14	0.75	4.8
実施例 8	Resist-12	3000	0.15	0.3	7.7
実施例 9	Resist-13	2000	0.14	0.75	3.6
実施例 10	Resist-14	3000	0.15	0.45	7.2
実施例 11	Resist-15	4000	0.145	0.6	5.7
実施例 12	Resist-16	3000	0.14	0.75	4.2
実施例 13	Resist-17	2500	0.145	0.45	7.1
実施例 14	Resist-18	3000	0.14	0.75	4.9
実施例 15	Resist-19	4500	0.15	0.45	7.0

20

【0168】表-2に示された結果から、本発明の組成物は、解像力、D O F及びL E Rの各特性に優れていることが判る。

【0169】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、超微

細加工が可能な短波長の露光光源、薄膜化技術及びポジ型化学増幅レジストを用いたリソグラフィー技術にあって、解像力、デフォーカスラチチュード（D O F）、ラインエッジラフネス（L E R）が改善されたポジ型感放射線性組成物である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA18 AB15 AB16
AC04 AC08 AD03 BE00 BE07
BE10 BG00 BJ00 CB17 CB41
CC03 CC04 CC20 FA17
4J002 BC111 BC121 CC031 EB006
EV296 GP03